

مقدمة

لأساسيات علم الديناميكا الحرارية الإحصائية

(لطلبة كليات العلوم والهندسة والتمهيد)

تأليف
دكتور عبد الرحمن فكري حسن
أستاذ الفيزياء والنووية والطاقة العالية
كلية الهندسة - جامعة عين شمس



حقوق الطبع محفوظة للمؤلف

١٩٩٩

الناشر "مؤسسة الأهرام"



تم طبعة في

داري حسدى وأحسين

مقدمة لأساسيات علم الديناميكا الحرارية والإحصائية (الطليبة كليات العلوم والهندسة والتربية)

تأليف
دكتور عبد الرحمن فكري حسن
أستاذ الفيزياء النووية والطاقة العالية
كلية الهندسة - جامعة عين شمس

حقوق الطبع محفوظة للمؤلف

١٩٩٩

الناشر "مؤسسة الأهرام"

تم طبعة في
داري حمدي وأصحابكم

مقدمه

بسم الله الرحمن الرحيم وبه نستعين
الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين
واستغفره سبحانه وتعالى واتوب اليه

نواة الكتاب الحالي كانت مجموعة المحاضرات التي وفقتي الله سبحانه وتعالى في
القائتها على طلبة كلية العلوم وكلية الهندسة (جامعة عين شمس) وكلية العلوم بجامعة
الكويت وكلية العلوم التطبيقية بجامعة أم القرى بمكة المكرمة والتي بدأتها في عام
١٩٦٦.

والكتاب مقسم الى سبعة أبواب : الأول منها يناقش نظرية الحركة للغازات
المثالية ثم يقارن نتائج هذه النظرية بنموذج فان در فالز . والباب الثاني يستكمل عرض
بعض مفاهيم نظرية الحركة لاستنتاج قانون ماكسويل لتوزيع جزيئات الغاز المثالي تبعا
للسرعة والطاقة للحركة الانتقالية . والباب الثالث يناقش القانون الأول للديناميكا الحرارية
واستخداماته بخصوص الحرارة النوعية للغازات في اطار فرض بولتزمان لتجزئ الطاقة
ومقارنة النتائج النظرية بالقياسات التجريبية . ثم يبدأ الباب الرابع في دراسة القانون
الثاني للديناميكا الحرارية وترسيخ مفهوم دالة ضابطه التغير الديناميكي الحراري (دالة
الانثروبيا) ويتم استنتاج علاقة بولتزمان التي تربط بين دالة الانثروبيا والاحتمالية
الديناميكية الحرارية .

وفي الباب الخامس يتم عرض علاقات ماكسويل التي تربط بأسلوب رياضي
تفاضلي الدوال الديناميكية الحرارية المختلفة ببعضها . ثم يبدأ في الباب السادس عرض
المفاهيم الاحصائية ويتم استنتاج كل من القانون الاحصائي لماكسويل وبولتزمان -
القانون الاحصائي لبوز وأينشتاين - القانون الاحصائي لفيرمي وديراك . وذلك في اطار
مفاهيم فيزياء ميكانيكا الكم . وينتهي الكتاب بموجز لبعض التطبيقات لكل من هذه القوانين

الاحصائية الثلاثة بداية باستنتاج الدوال الديناميكية الحرارية بدلالة "دالة بولتزمان للتجزئ" ثم بعض الخصائص الحرارية للبلورات وبعدها يتم مناقشة موضوع اشعاع الجسم التام السواد ثم ينتقل لمناقشة خصائص غاز فيرمي وديراك "الحر" داخل المعادن واستنتاج بعض الدوال الديناميكية الحرارية وأخيرا يناقش أسلوب باولي لتفسير بعض الخصائص المغناطيسية لبعض المعادن في هذا الاطار .

ولو ان قانون بوز واينشتاين وقانون فيرمي وديراك لها العديد من التطبيقات فى مجال الفيزياء النووية وفيزياء الجسيمات الاولى لم يتم محاولة سرد امثلة لذلك فى الكتاب الحالى حيث تم مناقشة بعض هذه المفاهيم فى كتاب "ميكانيكا الكم الجزء الثانى" .
والكتاب يحتوى على مجموعة أمثلة محلولة متنوعة المفاهيم بقدر الامكان قصد بها تعميق المفهوم العلمى والتطبيقات لبعض النقاط التى تم مناقشتها .

ولقد استفدت كثيرا من المراجع القيمة الزاخرة بها المكتبات المختلفة بجامعة عين شمس وجامعة الكويت وجامعة أم القرى وكذلك جامعة بريستول وجامعة لندن وجامعة جينيف والمركز الأوروبى للبحوث النووية بسويسرا . وأخص بالذكر مكتبة هندسة عين شمس التى وفقنى الله سبحانه وتعالى لاستخدام الثروة العلمية التى بها منذ نوفمبر ١٩٥٩ .
والله سبحانه وتعالى أسأل ان يجعل من هذا الكتاب الفائدة العلمية والتطبيقية المرجوة وأن يمثل اضافة بسيطة للمكتبة العلمية العربية والمصرية بصفة خاصة ، كما اتوسل اليه سبحانه وتعالى ان يلهمنى ذكر قوله تعالى "وقل ربى زدنى علما" صدق الله العظيم.

عبد الرحمن فكرى حسن

٢٧ رجب ١٤١٩

١٦ نوفمبر ١٩٩٨

القاهرة

فهرس

رقم الصفحة

أ و ١

مقدمة

١

الباب الأول - المادة والطاقة ونظرية الحركة للغازات

٧

فروض نموذج النظرية الجزيئية (نظرية الحركة) للغازات

١٣

المعادلة العامة للغازات

١٦

فرض بولتزمان للتجزئ المتساو للطاقة

٢٤

معادلة فان در فالز - تأثير اخذ الحجم التفعلي لجزيئات الغاز في الاعتبار

٢٩

تأثير عدم اهمال القوى البين جزيئية

٣٢

نتائج اندروز ومدى صحة معادلة فان در فالز

٣٨ ، ٣٧

تعريف ببعض الجسيمات الأولية الكونية

٤٢

المعادلة المختزلة لفان در فالز

٤٦

الباب الثاني - قوانين ماكسويل لتوزيع السرعات والطاقات على جزيئات الغاز في

اطار النظرية الجزيئية للغازات

٤٩

دالة التوزيع لاحد مركبات السرعة

٥١

الكثافة العددية ودوال التوزيع

٥٣

طريقة لاجرانج لتعيين الثوابت (α, β)

٦٠

قانون ماكسويل بولتزمان لتوزيع السرعات وكذلك لتوزيع مركبات السرعات .

٦٦-٦٤

التعبيرات الخاصة بكل من $(\bar{v}, v_{rms}, v_{mp})$

٧١

البرهان التجريبي على صحة قانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب السرعات (تجربة

الدريج)

٧٤

متوسط المسار الحر لجزيئ (λ)

٧٦

احتمالية التحرك الحر لمماقة ما

٧٧

العدد الكلي لتصادمات جزيئات الغاز مع وحدة المساحة

٨٣

العلاقة بين متوسط المسار الحر ومعامل اللزوجة لغاز ومعامل التوصيل الحرارى

٨٤

الباب الثالث - القانون الأول للديناميكا الحرارية

٨٦

قانون جول الخاص بالطاقة الداخلية

٨٨	المثلث المبدول مع ثبوت درجة الحرارة
٨٩	الحرارتين النوعيتين الاماسيتين لغاز
٩٠	الفرق بين (C_p) , (C_v)
٩٦	معادلة الحالة للغاز المثالي للتغيرات القسرية
٩٩	طريقة رينولت لتعيين (C_p)
١٠٢	تعين النسبة $(C_p/C_v) =$ (لغاز بطريقة كليمنت وديزورمس -
١٠٧	درجات الحريه وفرض بولترمان
١١٤	الباب الرابع - القانون الثاني للديناميكا الحرارية ودالة الانتروبيا
١١٧	المسار الديناميكي الحرارى والمسار العكسى له
١١٧	العمليات الحلقية
١١٨	آلة كارنو
١١٩	دورة كارنو
١٢٠	الخطوة الاولى من دورة كارنو
١٢١	الخطوة الثانية من دورة كارنو
١٢١	الخطوة الثالثة من دورة كارنو
١٢٣	العلاقة بين (W, Q_2, Q_1) فى دورة كارنو
١٢٥	كفاءة آلة كارنو (ϵ)
١٢٦	انعكاسية دورة كارنو - انعكاسية الخطوة الرابعة
١٢٧	انعكاسية الخطوة الثالثة ، الخطوة الثانية
١٢٨	انعكاسية الخطوة الاولى
١٢٩	معامل الاداء للتلاجة
١٢٩	دورة كارنو فى حالة غاز مثالى
١٣٢	المقياس المطلق لدرجة الحرارة
١٣٩	المخفضة الحرارية
١٤٢ او ١٤٥	شرط كلاوزيوس للانعكاسية
١٤٨	استنتاج علاقة بولترمان بين الاحتمالية الديناميكية الحرارية ودالة ضابطة التغير (الانتروبيا)
١٥٢	معادلة بولترمان التى يربط بين (S) , (W)
١٦٨	الالة البخارية (راتكين)

١٧٦	كفاءة آلة رانكين
١٧٧	آلة الاحتراق الداخلي
١٧٨	دورة أتو
١٨٠	كفاءة دورة أتو
١٨٢	دورة ديزل
١٨٤	كفاءة دورة ديزل
١٨٧	آلة التوربين الغازي
١٩٠	كفاءة آلة برايتون
١٩٨	الباب الخامس - معادلات ماكسويل للديناميكا الحرارية وبعض التطبيقات
١٩٩	شرط التفاضلية المضبوطة
٢٠٤	الدوال (H), (S), (U), (P), (V), (T)
٢٠٥	الدالة (F)
٢٠٦	الدالة (G)
٢٠٧	المعادلة الأولى لماكسويل (S, V متغيرين مستقلين)
٢٠٨	المعادلة الثانية لماكسويل (T, V متغيرين مستقلين)
٢٠٨	المعادلة الثالثة لماكسويل (P, S متغيرين مستقلين)
٢٠٩	المعادلة الرابعة لماكسويل (T, P متغيرين مستقلين)
٢١٠	بعض التطبيقات : دالة الجهد الكيميائي للديناميكي الحراري
٢١٢	أمثلة لمعنى الاتزان الديناميكي الحراري
٢١٣	معادلتى (T.dS) للمادة النقية
٢١٥	(Cp-Cv) بدلالة (β) و (K) _T
٢١٧	نسبة بواسون (γ) بدلالة (K) _T , (K) _S
٢٢٣	الباب السادس - قوانين توزيع الجسيمات احصائيا في اطار ميكانيكا الكم
٢٢٤	مراجعة موجزة للتباديل
٢٢٨	قانون بولتزمان وماكسويل الاحصائي
٢٣٦	دالة بولتزمان (Z(β))
٢٣٧	العلاقة بين (U), (Z)
٢٣٨	العلاقة بين (S), (Z)

٢٣٩	العلاقة بين (μ) , (A)
٢٤٠	المعنى الفيزيائي للمعامل (β)
٢٤١	العلاقة بين (g) ومستوى الطاقة (ϵ_i)
٢٤٥	القانون الاحصائي لفيرمي وديراك
٢٤٩	دالة سليوتر
٢٥٢	(p) تبعا لنموذج فيرمي وديراك
٢٥٣	القانون الاحصائي لبوز واينشتاين
٢٥٦	(p) تبعا لنموذج بوز واينشتاين
٢٦١	الباب السابع - نماذج لبعض تطبيقات القوانين الاحصائية الكمية
٢٦٢	تطبيقات خاصة بالقانون الاحصائي لمكسويل وبولتزمان
٢٦٢	دالة بولتزمان $Z(\beta)$ لغاز مثالي .
٢٦٦	$Z(\beta)$ وقانون مكسويل لتوزيع السرعات
٢٦٧	$Z(\beta)$ ومبدأ التجزئ المتساو للطاقة
٢٧٢ و ٢٧٣	$Z(\beta)$ وحساب كل من (U) , (S) , (F) , (P)
٢٧٢	التفسير الاحصائي للقانون الاول للديناميكا الحرارية
٢٧٤	$Z(\beta)$ لغاز ثنائي الذرة ، $(Z)_{\text{rot}}$ ، $(Z)_{\text{vib}}$
٢٨٢	الخصائص الديناميكية الحرارية لبلورة (نموذج ديبي و اينشتاين)
٢٨٩	تطبيقات خاصة بالقانون الاحصائي لبوز واينشتاين
٢٩٢	قانون بلانك
٢٩٣	ضغط الاشعاع وقانون استيفان
٢٩٦	قانون فين للازاحة
٢٩٨	قانون استيفان وبولتزمان
٣٠٠	استنتاج قانون ديبي لحركة الفونونات داخل بلورة
٣٠٣	تطبيقات خاصة بالقانون الاحصائي لفيرمي وديراك
٣٠٣	الغاز الالكتروني الحر في الشبكة البلورية لمعدن
٣١٢	مستوى فيرمي عند درجة الصفر المطلق وعند الدرجات الاخرى
٣٢٠	الانبعاث الكهروحرارى
٣٢٣	تفسير باولي للتمغظ بالتأثير

قائمة بالأمثلة المحولة

رقم الصفحة	موضوع المثال	رقم المثال	مسلّم
١٧	تغير الضغط عند نقطة في الفضاء مع ارتفاعها عن سطح الأرض.	(١-١)	١
٢٠	مفهوم ثابت الغاز (R)	(٢-١)	٢
٢٠	V_{rms} لغاز (H_2) و غاز (O_2)	(٣-١)	٣
٢١	درجة الحرارة في طبقات الجو العالية . والحيز بين الكواكب.	(٤-١)	٤
٢٣	المسافة البين جزيئية وعدد أفوجادرو	(٥-١)	٥
٢٣	طاقة تأين ذرة	(٦-١)	٦
٤٣	القانون العام للغازات	(٧-١)	٧
٤٤	ثابتى فان دير فالز لغاز (CO_2)	(٨-١)	٨
٦٦	قيم \bar{v} , v_{rms} لغاز (H_2)	(١-٢)	٩
٦٧	عدد الجزيئات لغاز (H_2) بين (\bar{v}, v_{rms}) و (\bar{v}, v_{rms}) واستخدام دالة الخطأ في حل المعادلة .	(٢-٢)	١٠
٧٠	قانون توزيع الطاقات الجزيئية باستخدام دالة ماكسويل	(٣-٢)	١١
٩٣	(ΔU) مع تغير الحالة	(١-٣)	١٢
٩٤	حساب (Q) , (W)	(٢-٣)	١٣
٩٦	حساب (U)	(٣-٣)	١٤
١١٢	تقريب اللوغاريتم لحساب (γ)	(٤-٣)	١٥
١٣٥	(Q_2) , (W) , (ϵ) لدورة كارنو	(١-٤)	١٦
١٣٦	العلاقة بين (K) , (ϵ)	(٢-٤)	١٧
١٣٧	تغير (ϵ) مع تغير (T_1)	(٣-٤)	١٨
١٣٨	حساب (K)	(٥-٤)	١٩
١٣٨	حساب (W)	(٦-٤)	٢٠
١٤٠	حساب (W_1) , (Q_2) , (W_2)	(٧-٤)	٢١
١٥٣	حساب (ΔS) في دورة كارنو وخطواتها الأربعة	(٨-٤)	٢٢
١٥٥	حساب (ΔS) نتيجة للتلامس الحرارى	(٩-٤)	٢٣

١٥٧	حساب (ΔS) مع ثبوت (V) وثبوت (P)	(١٠-٤)	٢٤
١٥٩	حساب (ΔQ) , (ΔS)	(١١-٤)	٢٥
١٦١	ثبوت (ΔS) مع تغير المسار	(١٢-٤)	٢٦
١٦٤	(ΔU) , (ΔS)	(١٣-٤)	٢٧
١٦٥	(ΔS) لعملية لا عكسية	(١٤-٤)	٢٨
١٩٠	كفاءة آلة رانكين ومقارنتها بكفاءة آلة كارنو	(٤-)	٢٩
	(١٦ و ١٥)		
١٩٤	كفاءة آلة أوتو	(١٧-٤)	٣٠
١٩٥	كفاءة آلة ديزل	(١٨-٤)	٣١
٢٠٤	الدوال المضبوطة	(١-٥)	٣٢
٢١٨	$(C_p - C_v)$ بدلالة β	(٢-٥)	٣٣
٢١٩	تقابل منحنيات (T, S) , (V, P)	(٣-٥)	٣٤
٢٢١	$(C_p - C_v)$ لغاز ثنائي ذرات	(٤-٥)	٣٥
٢٥٧	التباديل بين ١٠ كتب	(١-٦)	٣٦
٢٥٨	الاحتمالية الرياضية	(٢-٦)	٣٧
٢٥٩	استنتاج تقريب إسطنبولي	(٣-٦)	٣٨
٢٦٠	مقارنة بين قولتين $(W)_{MB}$, $(W)_{FD}$, $(W)_{BE}$	(٤-٦)	٣٩
٢٧٨	حساب (S) , (F) , (H) , (U) , (Z)	(١-٧)	٤٠
٢٨١	النسبة بين (λ_B) , $(\lambda_{Broglic})$	(٢-٧)	٤١
٢٩٥	استنتاج قوانين "راي وجينز" و "قيمه للدفاع" و "برلتمان"	(٣-٧)	٤٢
٣١١	العلاقة بين (ϵ_f) ودرجة الحرارة (T)	(٤-٧)	٤٣
٣١٣	بعض الخصائص الديناميكية الحرارية للغازات المتكثفة. الزمن معدن	(٥-٧)	٤٤

قائمة بالأمثلة

رقم الصفحة	موضوع الشكل	رقم الشكل	مستند
٩	(أ) نتائج تجارب بويل وشارل وجاي لوساك	(١-١)	١
	(ب) رسم توضيحي لوعاء يشتمل على كمية من غاز مثالي وأحد الجزيئات يصطدم بالجدار المنطبق على المستوى (y-z)		
١٧	تغير الضغط عند نقطة في الفضاء مع ارتفاعها عن سطح الأرض	(٢-١)	٢
٢٥	القشرية للكريه المحيط بالجزئ	(٣-١)	٣
٢٩	القوى البين جزيئية	(٤-١)	٤
٣١	جهاز أندروز لدراسة منحنيات الحجم والضغط	(٥-١)	٥
٣٢	مقارنة بين النتائج النظرية (فان دير فالز) والعملية	(٦-١)	٦
٣٦	تفسير جيمس طومسون لمنحنى (ح و ض)	(٧-١)	٧
٣٨	الدرجة الحرجة	(٨-١)	٨
٤٨	قشره كرية في حيز السرعة الجزيئية	(١-٢)	٩
٤٩	عدد الجزيئات dN_{ix}	(٢-٢)	١٠
٥٠	عدد الجزيئات $d^2N_{vx}v_y$	(٣-٢)	١١
٥٢	عدد الجزيئات $d^3N_{vx}v_yv_z$	(٤-٢)	١٢
٦٢	دالة ماكسويل لتوزيع المركبة الميئية للسرعة الجزيئية	(٥-٢)	١٣
٦٣	دالة ماكسويل لتوزيع v عند درجات حرارة مختلفة (H_2)	(٦-٢)	١٤
٧٣	جهاز الدبرج لاثبات صحة قانون ماكسويل الاحصائي	(٧-٢)	١٥
٧٥	تصادم جزيئات الغاز	(٨-٢)	١٦
٧٨	عنصر زلوية مجسمة لحساب عدد التصادمات	(٩-٢)	١٧
٨٠	رسم توضيحي لثلاث طبقات غاز بينها ميل فى درجات الحرارة	(٩-٢)	١٨
٨٦	جهاز تجربة جول لاثبات ان (U) دالة لدرجة الحرارة (T) فقط	(١-٣)	١٩
٨٨	توضيح ان $(dQ)_p \neq (dQ)_v$	(٢-٣)	٢٠

٢١	(٣-٣)	توضيح أن (ΔW) تعتمد على المسار	٩٤
٢٢	(٣-٣)	جهاز جولى لتعيين C_v لغاز	٩٨
٢٣	(٤-٣)	جهاز رينولد لتعيين (C_p) لغاز	١٠١
٢٤	(٥-٣)	خطوات تجربة كليمينت وديزورى	١٠٢
٢٥	(٦-٣)	درجات الحرية للجزئ	١١١
٢٦	(١-٤)	مكونات آلة كارنو المثالية	١١٨
٢٧	(٢-٤)	الخطوة الاولى من دورة كارنو (الانضغاط القصرى)	١٢٠
٢٨	(٣-٤)	الخطوتين الاولى والثانية من دورة كارنو	١٢١
٢٩	(٤-٤)	الخطوات الاولى والثانية والثالثة من دورة كارنو	١٢٢
٣٠	(٥-٤)	الخطوات الاربعة المتتالية التى تتكون منها حلقة كارنو	١٢٢
٣١	(٦-٤)	انعكاسية للخطوة الرابعة فى دورة كارنو	١٢٦
٣٢	(٧-٤)	انعكاسية الخطوة الثالثة فى دورة كارنو	١٢٧
٣٣	(٨-٤)	انعكاسية الخطوة الثانية فى دورة كارنو	١٢٧
٣٤	(٩-٤)	انعكاسية الخطوة الاولى فى دورة كارنو	١٢٨
٣٥	(١٠-٤)	دورة كارنو لغاز مثالى	١٢٩
٣٦	(١١-٤)	توضيح التبادل الحرارى والتغير فى الانتروبيا	١٤٦
٣٧	(١٢-٤)	منطى (T, S) تبعا لاسلوب جيبز	١٥٢
٣٨	(١٣-٤)	منحنى (T, S) لتغير مع ثبوت (P, V)	١٥٨
٣٩	(١٤-٤)	توضيح (ΔQ) , (ΔW) ببيانيا	١٦٠
٤٠	(١٥-٤)	(ΔS) لا يعتمد على المسار	١٦١
٤١	(١٦-٤)	(ΔS) لعملية لا عكسية	١٦٥
٤٢	(١٧-٤)	نموذج مبسط لآلة بخارية	١٧٠
٤٣	(١٨-٤)	(T, S) فى دورة كارنو	١٧١
٤٤	(٤-)	آلة رانكين	١٧٢
	(٢٠ و ١٩)		
٤٥	(٤-)	منطى (T, S) و (P, V) لدورة رانكين	١٧٢
	(٢٢ و ٢١)		
٤٦	(٢٣-٤)	تغير (η) بتغير (η_v) فى دورة آتو	١٨٢

١٨٣	دورة ديزل	(٢٤-٤)	٤٧
١٨٨	للدورة جول ويرايون (P, V), (T, S)	(٢٥-٤)	٤٨
٢٠٠	توضيح شرط التقاضلية المضبوطة	(١-٥)	٤٩
٢٤٤	ثمن القشرة الكريه في حيز الطور	(١-٦)	٥٠
٢٥٩	استنتاج تقريب استيرلنج	(٢-٦)	٥١
٢٦٣	توضيح $2 a \cdot p_x = n_x \cdot h$... الخ	(١-٧)	٥٢
٢٨٩	مقارنة بين منحنى ديولنج وبيتي وديبای	(٢-٧)	٥٣
٣٩٧	استنتاج ($h c / \lambda k T$) بياناً	(٣-٧)	٥٤
٣٢٠	الونجات الكهربائية من معدن	(- ٧)	٥٥
٣٢٣	تفسير باول لنظاهرة " البارامغناطيه "	(- ٧)	٥٦

قائمة بالجدول

رقم الصفحة	موضوع الجدول	رقم الجدول	مستسل
٤٣	امثلة لبعض نوعيات الطاقة	(١-١)	١
٦٥	قيم لبعض تملّاج الكتل والطاقات	(٢-١)	٢
١٤	العلاقة بين الوحدة العملية للضغط وبعض الوحدات الأخرى	(٣-١)	٣
٤١	ثلاثي فان دير فالز ، P_c , T_c	(٤-١)	٤
٥٧	ملخص لبعض قيم دالة جلمّا ($\Gamma(n)$)	(١-٢)	٥
٦٧	قيم (v_{rms} , \bar{v} , v_{mp}) لغاز (H_2)	(٢-٢)	٦
٦٩	قيم لدالة الخطأ ($erf(\eta)$) في المدى ($\eta: 0 - 2.8$)	(٣-٢)	٧
٨٣	قيم (λ), (η), (K) لأربع غازات	(٤-٢)	٨
٩٢	لغازات مختلفة (C_p , C_v)	(٢١-٣)	٩
١٠٦	نتائج يارتنجتن لقيم (λ , C_v , C_p)	(٣-٣)	١٠
١١٠	قيم (λ , C_v , C_p) نظريا وعمليا	(٤-٣)	١١
١٨٥	عينة من جداول البخار	(١-٤)	١٢
١٨٧	عينة من جداول البخار القائق التسخين	(٢-٤)	١٣
٢٤٣	مثال لقيم (η_{z_0} , η_{η} , η_{η})	(١-٦)	١٤

الرموز اللاتينية التي ورد ذكر بعضها في الكتاب الحالي

Alpha	α	ألفا	Theta	θ	ثيتا	Rho	ρ	رو
Beta	β	بيتا	Kappa	K	كابا	Sigma	σ, Σ	سيجما
Gamma		جاما	Lamda	λ, Λ	لامدا	Tau	τ	تو
Delta	δ, Δ	دلتا	Mu	μ	ميو	Phi	ϕ, Φ	فاي
Epsilon	ϵ	إيسيلون	Xi	ξ	إكساي	Chi	χ	كاى
Zeta	ζ	زيتا	Pi	π	باى	Psi	ψ, Ψ	ايمساي
Eta	η	أيتا	Nu	ν	نيو	Omega	ω, Ω	أوميغا

قائمة ببعض الثوابت الفيزيائية

Sol. Con.	= 495	Watt (W).m ⁻²	الثابت الشمسي
μ_{Earth}	= 6.4×10^{21}	J.m ² .Wb ⁻¹ (Amp.m ²)	العزم المغناطيسي للأرض
μ_{el}	= 9.28×10^{-32}	J.m ² .Wb ⁻¹ (Amp.m ²)	العزم المغناطيسي للإلكترون
J	= 4.19	J.Cal ⁻¹	المكافئ الميكانيكي الحراري
L _w	= 79.7	Cal.gm ⁻¹	الحرارة الكامنة لاصهار الجليد
L _{vap}	= 540	Cal.gm ⁻¹	الحرارة الكامنة لتسعيد البخار
σ	= 5.67×10^{-8}	W.m ⁻² .°K ⁻⁴	ثابت استيفان وبولترمان
G	= 6.67×10^{-11}	N.m ² .kg ⁻²	ثابت الجاذبية
R	= 8.32	J.mole ⁻¹ .°K ⁻¹	ثابت الغاز العالمي
h	= 6.63×10^{-34}	J.s.	ثابت بلانك
k	= 1.38×10^{-23}	J.°K ⁻¹	ثابت بولترمان
v _{sound}	= 331.4	m.s ⁻¹ .	سرعة الصوت في الهواء (0°K)
c	= 3×10^8	m.s ⁻¹ .	سرعة الضوء في الفراغ
ϵ_0	= 8.85×10^{-12}	Farad.m ⁻¹	سماحية الفراغ
e	= 1.6×10^{-19}	Coul.	شحنة الإلكترون
P _{atm}	= 1.013×10^5	N.m ⁻² (Pascal)	الضغط الجوي العياري
N _{avo} (N _o)	= 6.02×10^{23}	mole ⁻¹	عدد أفوجادرو

m_e	$= 9.1 \times 10^{-31}$	Kg.	كتلة الإلكترون
m_p	$= 1.67 \times 10^{-27}$	Kg.	كتلة البروتون
ρ_{atm}	$= 1.293$	Kg.m^{-3}	كثافة الهواء الجوى ($P_{\text{atm}}, 0^\circ\text{K}$)
ρ_w	$= 10^3$	Kg.m^{-3}	كثافة الماء
ρ_{Hg}	$= 1.36 \times 10^4$	Kg.m^{-3}	كثافة الزئبق
B_{Earth}	$= 5.7 \times 10^{-5}$	Wb.m^{-2}	متوسط شدة المجال المغناطيسى للأرض
M.T.S.R.P.	$= 3.92 \times 10^{26}$	W.	متوسط قدرة الإشعاع الشمسى الكلى
$\bar{\rho}_{\text{earth material}}$	$= 5.52 \times 10^3$	Kg.m^{-3}	متوسط كثافة مواد الكرة الأرضية
μ_o	$= 1.26 \times 10^{-6}$	henrys.m^{-1}	نفاذية الفراغ المغناطيسية
a_o	$= 5.25 \times 10^{-11}$	m.	نصف قطر ذرة الأيدروجين تبعا لنموذج بوهر
r_E	$= 6.37 \times 10^9$	m.	نصف قطر الكرة الأرضية
$r_{\text{earth orbit}}$	$= 1.50 \times 10^{11}$	m.	متوسط نصف قطر مدار الأرض حول الشمس

الباب الأول

المادة والطاقة ونظرية الحركة للغازات (Matter, Energy, and the Kinetic Theory of Gases)

فى عام ١٩٠٥ اوضح العالم أنيشتاين^١ أن المادة والطاقة متكافئتان وعبر عن ذلك بمعادلته المشهورة :

$$\Delta E = \Delta m \cdot C^2 \quad (1-1)$$

حيث : c = سرعة الضوء فى الفراغ (metre/sec)

Δm = كتلة المادة (Kg), ΔE = كمية الطاقة التى تكافئها (J)

أى أن مربع سرعة الضوء عبارة عن : $(c^2 = \Delta E / \Delta m)$ ويسترعى الانتباه فى هذه الصورة لمعادلة أنيشتاين ان الجانب الأيسر لها عبارة عن ثابت $(9 \times 10^{18} \text{ m}^2/\text{s}^2)$ بينما الجانب الأيمن عبارة عن قسمة حدين كل حد منهما يوجد فى الطبيعة حولنا بصور عديدة : (هناك معادلة أخرى - بجانب معادلة (١-١) - تُعرف أيضاً باسمه خاصة بالانبعاث الكهروضوئى " $h\nu = e\phi + (K.E)_e$ " حيث $h\nu$ الطاقة الاشعاعية لفوتون

الضوء الساقط على السطح الذى ينبعث منه الالكترونون منطلقا بطاقة حركة $(K.E)$ بينما $(e\phi)$ طاقة ربط هذا الالكترون مع ذرته الأم التى انطلق منها بفعل فوتون الضوء):

فالمادة (Δm) يمكن ان تتواجد فى الحالة الجامدة أو فى صورة سائل أو غاز أو البلازما^١.

وأیضا الطاقة (ΔE) يمكن ان تتواجد فى العديد من الصور ويعطى جدول (١-١) بعض النماذج الشائعة لها . بينما يعطى جدول (٢-١) قيم بعض النماذج حولنا من الكتل وطاقات من مصادر متباينة .

وكما نعلم جميعا المادة فى أصغر صورها توجد على هيئة ذرات وجزيئات (لننس الآن مكوناتها من جسيمات اولية من الكترونات ونيوكليونات وكواركيس ... الخ). هذه الحقيقة العلمية أخذت عدة قرون لكى تتبلور النظريات الخاصة بها حتى أصبح مايعرف بالنظرية الجزيئية للغازات او نظرية الحركة للغازات هو النموذج الأقدر على تفسير الكثير من المشاهدات التجريبية الخاصة بالغازات عموما .

ولو أن هذا النموذج يعتمد على فروض مثالية - حتى يصبح من السهل التعامل رياضيا مع المعادلات الخاصة بها وبالتالي فهو يختص بما يطلق عليه الغاز المثالى^٢ إلا أن النتائج المستخلصة منه تشرح العديد من الظواهر والحقائق المرتبطة بالغازات الواقعية^٣ التى نتعامل معها يوميا .

Solid State ^١

Plasma ^٢

Ideal (Perfect) Gas ^٣

Real Gases ^٤

جدول (١-١)

أمثلة لبعض أنواع الطاقة

نوعية الطاقة	التعبير الرياضي	المقصود بالرموز في التعبير الرياضي
طاقة حركة انتقالية	$\frac{1}{2} mv^2$	m = كتلة الجسم - v = سرعة الجسم
طاقة حركة دورانية	$\frac{1}{2} I\omega^2$	I = عزم القصور الذاتي للجسم حول محور الدوران - ω = السرعة الزاوية
طاقة حركة ذبذبية	$2\pi^2 m f^2 x^2$	x = الازاحة الذبذبية - f = التردد - m = الكتلة
طاقة وضع نتيجة قوة الجاذبية الأرضية	Mgh	m = كتلة الجسم - g = عجلة الجاذبية - h = ارتفاع الجسم عن سطح الأرض
طاقة وضع نتيجة قوة كهروستاتيكية	$(q_1 q_2) / (4\pi \epsilon_0 r)$	q_1, q_2 = الشحنتين - r = المسافة بينهما - ϵ_0 = سماحية الفراغ
طاقة وضع نتيجة قوة مغناطيسية	$\frac{1}{2} \mu_0 B^2 V$	B = كثافة الفيض المغناطيسي - μ_0 = نفاذية الفراغ - V = حجم العينة
طاقة صوتية في وحدة الحجم	I/v	I = شدة الصوت - v = سرعة الصوت في الوسط

يُتبع

نوعية الطاقة	التعبير الرياضى	المقصود بالرموز فى التعبير الرياضى
طاقة ضوئية	$N h \nu$	N = عدد الفوتونات - ν = تردد الضوء - h = ثابت بلانك ^١
طاقة يبنلها غاز عند تمدده	$P(V_2 - V_1)$	P = الضغط الثابت للغاز - $(V_2 - V_1)$ = التغير فى الحجم
طاقة حرارية تكتسبها كمية من غاز مع ثبوت حجمه	$nC_v(T_2 - T_1)$	n = عدد الجرامات الجزيئية من الغاز - C_v = حرارة الغاز النوعية مع ثبوت حجمه $(T_2 - T_1)$ = الارتفاع فى درجة الحرارة
طاقة حرارية متولدة من تيار كهربى	IVt/J	I = شدة التيار الكهربى - V = فرق الجهد بين طرفى سلك التسخين - t = الزمن بالثانية - J = المكافئ الميكانيكى الحرارى

^١ Planck

جدول (١-٢)

قيم لبعض نماذج الكتل والطاقات

القيمة بالجول لامتثلة من بعض النوعيات المختلفة للطاقة	الكتلة بالكيلوجرام لامتثلة متباينة من للجسيمات والاجسام
طاقة حركة: (متوسط) لجزئ اكسجين 10^{-21} عند درجة حرارة (293°K)	كتلة الفوتون "الساكنة" ZERO
طاقة سيارة ملاكى سرعتها ١٠٠ كيلومتر فى الساعة 10^6	كتلة الالكترون أو البوزيترون 9.1×10^{-31}
طاقة المد والجزر على سطح الارض خلال عام 10^{20}	كتلة الميون السالب او الموجب 1.87×10^{-28}
طاقة زلزال شدته ٧ ريختر "سبع" 10^{20}	كتلة البيون السالب او الموجب 2.55×10^{-28}
طاقة دوران الارض 10^{29}	كتلة ميزون p السالب 6.92×10^{-28}
"طاقة وضع":	كتلة البروتون 1.64×10^{-27}
ربط للكترون بذرة الايدروجين 10^{-18}	كتلة جزئ الايدروجين 3.34×10^{-27}
ربط بروتون داخل نواه الذرة 10^{-13}	كتلة جزئ النيوترون 4.68×10^{-26}
انفلاق نواه يورانيوم 10^{-11}	كتلة جزئ الاكسجين 5.34×10^{-26}
كتاب موجود على رف مكتبة 10	كتلة جزئ بخار الماء 3.01×10^{-26}

يُنتج

القيمة بال جول لامثلة من بعض النواعيات المختلفة للطاقة	الكتلة بالكيلوجرام لامثلة متباينة من الجسيمات والاجسام
8000 شخص يمشى أعلى كوبرى	كتلة جزئ ثانى اكسيد الكربون
10^{13} انفجار قنبلة نووية	7.34×10^{-26} كتلة متر مكعب من الهواء الجوى
10^{34} اندماجية نووية داخل الشمس	1.03×10^0 كتلة متر مكعب من الماء
<u>طاقة اشعاعية:</u>	كتلة متر مكعب من الخرسانة
10^{-18} اصغر قيمة تثير حاسة الابصار	$\approx 2.7 \times 10^3$ كتلة الكرة الارضية
10^{25} تصل الكرة الارضية من الشمس	5.3×10^{24} كتلة الشمس
<u>طاقة كيميائية:</u>	
10^3 احتراق عود كبريت	
10^7 احتراق ثلاث وجبات أكل متوسطة	
10^8 احتراق ٣ لتر بنزين	

فروض نموذج النظرية الجزيئية (نظرية الحركة) للغازات :

نظرية الحركة للغازات عبارة عن نظرية خاصة بالمادة على المقياس الجزيئي^١ ويطلق عليه المقياس الميكروسكوبي^٢ (لأن مثل هذه الجزيئات لا يمكن للعين المجردة أن تراها والأمل في امكانية رؤيتها فيما بعد بما يشبه المجهر او الميكروسكوب الالكتروني والتي اصبحت قدرة التحليل البصري المتاحة فيه الآن كافية لرؤية جزئى الحمض النووى^٣ فى الخلية الحية وكتلته فى حدود اربعين الف مرة قدر كتلة جزئى غاز الايدروجين) والتي بواسطتها يمكننا الحصول على نتائج خاصة بالمادة على المقياس الشامل الجماعى^٤ والذي يطلق عليه اسم المقياس الماكروسكوبى^٥ .

وتعتبر نظرية الحركة للغازات اول نظرية احصائية^٦ تفسر لنا مايسمى بالنتائج الديناميكية الحرارية^٧ المرتبطة بالمقياس الماكروسكوبى للمادة . ويعود الفضل لتطويرها بالصورة الحالية للعديد من العلماء أمثال بيزنولى (١٧٠٠ - ١٧٨٢)^٨، بولتزمان (١٨٤٤-١٩٠٦)^٩، كلوزياس (١٨٢٢-١٨٧٧)^{١٠} :

وتتلخص فروض هذه النظرية فيما يلى :

Molecular Scale^١

Microscopic Scale^٢

DNA Molecule^٣

Collective Scale^٤

Macroscopic Scale^٥

Statistical Theory^٦

Thermodynamic Results^٧

Bernoulli^٨

Boltzmann^٩

Clausius^{١٠}

(١) تحت الظروف العادية يتكون الغاز من عدد هائل من جسيمات تسمى جزيئات (مع كل شهيق وكل زفير يتعامل كل منا مع حوالي 10^{19}) جزيء من الأكسجين ومثلهم من غاز ثاني أكسيد الكربون). وهذا العدد الهائل في حركة عشوائية مستمرة وبسرعات متعددة منها الصغير ومنها الكبير ولكن الغاز ككل "مستقر" بمعنى عدم وجود أي حركة له في اتجاه معين وهو داخل الوعاء المحتويه . كما انه في حالة "اتزان ديناميكي" بمعنى ان خصائص مجموعة جزيئاته لا تتغير بتغير الزمن .

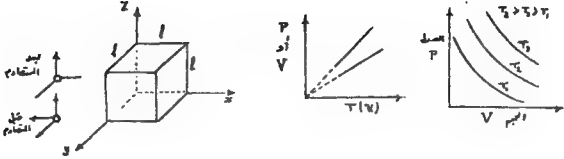
(٢) كل جزيء من جزيئات غاز محدد له كتلة معينة . ويتكون الجزيء إما من ذرة مفردة أو عدة ذرات تبعا لطبيعة الغاز نفسه .

(٣) حركة أي جزيء على حده يتبع قوانين نيوتن للحركة . وأثناء تحركها لا تؤثر الجزيئات بعضها على البعض الآخر إلا من خلال لحظة تصادم إثني من الجزيئات ويتسم هذا التصادم بأنه مرن .

(٤) في اطار نظرية الحركة يُعتبر كل جزيء كنقطة هندسية بمعنى اهمال أي حركة داخلية للذرات المكونة للجزيء . وكذلك اهمال مجموع الحجوم الفعلية لجزيئات الغاز بالنسبة لحجم الحيز الذي تتحرك فيه .

(٥) عدد التصادمات بين الجزيئات صغير بالنسبة لعدد الجزيئات ولذلك لا تمثل هذه التصادمات أي اقلاق لحالة الاتزان الديناميكي الحراري للغاز .

استنتاج معادلة الحال^١ لغاز مثالي :



(ب) وعاء على شكل مكعب حجمه ℓ^3 وبه عدد N من جزيئات الغاز.

شكل (١-١)

(١) نتائج تجارب بويل^٢ وشارل^٣ وجاي لوساك^٤.

(ب) رسم توضيحي لوعاء يشتمل على كمية من غاز مثالي وأحد الجزيئات يصطدم بالجدار المنطبق على المستوى (y-z).

State equation^١

Boyle^٢

Charles^٣

Gay Lussak^٤

^١ يقصد بمعادلة الحال المعادلة العامة للغازات التي تربط بين ثلاث من الدوال الديناميكية الحرارية التي تخص الغاز هي حجمه (V) وضغطه (P) ودرجة حرارته (T) على تدرج كلفن^١.

وهذه المعادلة يمكن القول بأنها "تجريبية"^٢ بمعنى انه تم التوصل إليها نتيجة المشاهدات التجريبية . وقد تم ذلك على مراحل ففي (١٦٦٢) وجد بويل ان حجم الغاز (V) يتناسب عكسيا مع ضغطه (P) عند ثبوت درجة حرارته . وفي (١٨٠٠) وجد شارل وجاي لوساك ان التغير في (V) يتناسب طرديا مع التغير في (T) عند ثبوت (P). ووجد جاي لوساك ايضا انه عند ثبوت (V) فان التغير في الضغط يتناسب طرديا مع التغير في درجة الحرارة . هذه النتائج التجريبية مجتمعة تعني ان :

$$P.V / T = \text{constant} = n R \quad (1-1)$$

حيث n عدد الجرامات الجزيئية في عينة الغاز ، R الثابت العالمي للغاز $(8.31 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1})$.

والآن لنفرض كمية من غاز مثالي عدد الجزيئات بها N في وعاء على هيئة مكعب حجمه $(V = l^3)$. ولنفرض أن :

$$\begin{aligned} v_1 &= \text{سرعة الجزيء رقم ١} = v_{1x} \cdot \vec{i} + v_{1y} \cdot \vec{j} + v_{1z} \cdot \vec{k} \\ v_2 &= \text{سرعة الجزيء رقم ٢} = v_{2x} \cdot \vec{i} + v_{2y} \cdot \vec{j} + v_{2z} \cdot \vec{k} \\ &\dots \dots \dots \\ v_i &= \text{سرعة الجزيء رقم i} = v_{ix} \cdot \vec{i} + v_{iy} \cdot \vec{j} + v_{iz} \cdot \vec{k} \\ v_N &= \text{سرعة الجزيء رقم N} = v_{Nx} \cdot \vec{i} + v_{Ny} \cdot \vec{j} + v_{Nz} \cdot \vec{k} \end{aligned} \quad (1-2)$$

Kelvin^١
Empirical^٢

ونحاول اشتقاق معادلة خاصة بضغط الغاز (P) . هذا الضغط ممكن اعتباره مساويا للقوة المؤثرة عموديا على أى وحدة مساحة من جدران الوعاء الستة من جراء تصادمات جزيئات الغاز بها .

إذا اعتبرنا احد الجزيئات وسرعته v_i متجه ناحية الجدار المتعامد مع الاعدائى (x) فان نتيجة تصادمه بهذا الجدار تغير اتجاه المركبة السينية لسرعته بزواوية 180° درجة بينما المركبتين الأخرتين لسرعته لا يطرأ عليهما أى تغيير كما هو موضح فى شكل (1-1) (ب) . نتيجة هذا التصادم إذا تغير كمية تحرك هذا الجزيئ من $(-mv_{ix})$ الى $(+mv_{ix})$ أى أن فى كل تصادم بهذا الجدار

$$(1-3) \text{ التغير فى كمية تحرك الجزيئ رقم } i = 2 m v_{ix} = [+ mv_{ix} - (- mv_{ix})]$$

ومثل هذا أيضا يحدث عند تصادم نفس الجزيئ بالجدار المقابل الموازى للجدار الموضح . وحيث ان الزمن بين لحظتى وصول هذا الجزيئ الى هاذين الجدارين على التتابع هو (ℓ/v_{ix}) فهذا يعنى ان فى الثانية الواحدة يحدث له عدد من التصادمات يساوى (v_{ix}/ℓ) مصحوبا فى كل مرة منها بتغير $(2 mv_{ix})$ فى كمية تحركه : وإذا فى الثانية الواحدة يكون التغير الكلى فى كمية تحركه عبارة عن $[(v_{ix}/\ell) \cdot (2 mv_{ix})]$ ويُعبّر عن معدل تغير كمية تحرك الجزيئ i . وتبعا لقانون نيوتن هذا المعدل يساوى القوة (F_{ix}) التى يتأثر بها أى من الجدارين المتعامدين على المحور السينى نتيجة تلك التصادمات معهما:

$$F_{ix} = \frac{2m v_{ix}^2}{\ell} \quad (1-4)$$

وبالمثل هناك القوتان (F_{iy}) , (F_{iz}) الأولى على الجدارين المتعامدين على المحور (y) والأخرى على الجدارين المتعامدين على المحور (z) نتيجة المركبتين (v_{iy}) , (v_{iz})

لسرعة الجزيء (v_i) على التوالي . وبذلك تكون قيمة القوة الكلية (F_i) المؤثرة داخل الوعاء على الجدران الستة (بمساحة كلية $6 \ell^2$) نتيجة تصادمات الجزيء (i) بها عبارة عن :

$$F_i = \frac{2m}{\ell} (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) = \frac{2mv_i^2}{\ell} \quad (1-5)$$

أى أن الضغط ($P_i = F_i/6 \ell^2$) داخل وعاء الغاز نتيجة حركة الجزيء رقم (i) هو :

$$P_i = \frac{1}{3} \frac{mv_i^2}{\ell^3} = \frac{1}{3} \frac{mv_i^2}{V} \quad (1-6)$$

وبالتالى فإن الضغط الفعلى للغاز نتيجة حركة جميع جزيئاته ($i = 1 \rightarrow N$) عبارة عن :

$$P = \sum_{i=1}^N P_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{3} \frac{mv_i^2}{V} = \frac{1}{3} \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (1-7)$$

ومن التعريف العام لمتوسط أى كمية بالمفهوم الاحصائى فإن $\overline{v^2}$ وهو متوسط مربع السرعة الجزيئية يساوى مجموع مربعات سرعات جميع الجزيئات N داخل الوعاء مقسوما على العدد الكلى N لهذه الجزيئات أى أن :

$$v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_i^2 + \dots + v_N^2 = \sum_{i=1}^N v_i^2 = N \overline{v^2} \quad (1-8)$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \overline{v^2} \quad (1-9)$$

إذا بدلالة متوسط مربع السرعة الجزيئية $\overline{v^2}$ يصبح ضغط الغاز P فنى معادلة (1-7) عبارة عن :

$$P = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} \quad (1-10)$$

$$\frac{3P}{\rho} = \overline{v^2} \quad (1-11)$$

معادلة (1-11) توضح لنا بجلاء أحد مفاهيم نظرية الحركة للغازات وهو الترابط بين خصائص مادة ما على المستوى الاحصائى الجزيئى (أو الميكروسكوبى) وخصائصها على المستوى الديناميكي الحرارى اى المستوى الجماعى الشمولى للمادة (أو الماكروسكوبى).

فالجانب الايمن من معادلة (1-11) يشتمل على خاصية احصائية جزيئية (ميكروسكوبية) تتمثل فى " متوسط " مربع السرعة الجزيئية . يقابل ذلك على الجانب الأيسر لنفس المعادلة اثنان من الخصائص (أو "الدوال") الديناميكية الحرارية العديدة للغاز وهما ضغط الغاز وكثافته .

فى معادلة (1-10) تنتج قيمة الضغط P بالوحدات العمليه كما هو متبع اى (Newton/metre²) اى (N.m⁻²) وهى ماتسمى " باسكال " . وحيث انه مازالت بعض

الوحدات الأخرى للضغط شائعة الاستخدام ، يلخص جدول (٣-١) العلاقة بين الباسكال وغيرها من تلك الوحدات .

جدول (١ - ٣)

العلاقة بين الوحدة العملية للضغط (الباسكال أو N.m^{-2})

وبعض الوحدات الأخرى الشائعة الاستخدام

ما يقابل الوحدة بالباسكال	اسم الوحدة وما تماويه
1.01×10^5	الضغط الجوي القياسي (P_{atm}) - 760 mm.Hg
132.9	التر (Torr) - 1 mm.Hg
10^5	واحد بار (1 bar)
0.1	واحد ميكروبار ($1 \mu \text{ bar}$)
6.9×10^3	باوند لكل بوصة مربعة (1 lb/in^2)

وبالرجوع الى معادلة (1-9) وكتابتها ثانية بضم الحجم V الى الضغط P .

$$PV = \frac{1}{3} Nmv^3 \quad (1-9)'$$

يمكن القول انها تمثل معادلة الحال للغاز بمعنى ان بمقارنتها بالمعادلة (1-1)

فإن:

$$PV = \frac{1}{3} Nmv^2 = nRT \quad (1-9)''$$

علوة على ذلك يمكننا الآن استنتاج تقارن آخر بين صفة ميكروسكوبية لجزيئات

الغاز وصفة ديناميكية حرارية (ماكروسكوبية) لعينة الغاز ككل فمن المعادلة السابقة ((1-9)'' لدينا :

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} nR / N.T \quad (1-12)$$

ولكننا نعلم ان ثابت الغاز للجرام الجزيئى للغاز (R) عبارة عن حاصل ضرب ثابت بولتزمان^١ أى ثابت الغاز للجزيئ الواحد منه (k) فى عدد الجزيئات التى يشملها الجرام الجزيئى الواحد أى عدد افوجادرو^٢ (N_{avo}) :

$$\begin{aligned}\therefore \frac{1}{2} m \overline{v^2} &= \frac{3}{2} \frac{n(N_{avo} \cdot k)}{N} T = \frac{3}{2} \frac{(n \cdot N_{avo}) k}{N} T \\ &= \frac{3}{2} \frac{Nk}{N} T = \frac{3}{2} kT\end{aligned}$$

أى أن "متوسط" طاقة الحركة الانتقالية للجزيئ الواحد من الغاز (خاصية احصائية ميكروسكوبية) تساوى ثابت مضروباً فى درجة الحرارة على تكريج كلفن المتصنف بها عينة الغاز ككل (صفة ديناميكية حرارية) :

$$E_{trans} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad (1-13)$$

بجانب هذه النتيجة الاساسية الهامة لعلم الديناميكا الحرارية الاحصائية التى تبرزها معادلة (1-13) فاتها ايضا توضح لنا بعض النتائج الهامة الأخرى فعلى سبيل المثال:

$$(١) \quad \text{بما أن } \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \text{ إذا}$$

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{3}{2} kT = 3 \left(\frac{1}{2} kT \right) \quad (1-14)$$

^١ Boltzmann

^٢ Avogadro

وبما أنه ليس هناك مسبقاً أي تفضيل أن تتحرك جزيئات الغاز المثالي في اتجاه ما بعينه دون الآخر يمكننا إذا أن نعتبر الحركة الانتقالية لجزيئ الغاز المثالي تشتمل على ثلاث "درجات حرية" تقابل الثلاث احداثيات (x, y, z) في حيز تحركها بحيث أن كل درجة حرية منها لها نسبة الثلث من متوسط طاقة الحركة الانتقالية للجزيئ الواحد أي $(\frac{1}{2} kT)$. هذا المفهوم توصل اليه كل من ماكسويل وبولتزمان وأدى الى صياغة ما يسمى "فرض التجزئ المتساو للطاقة" . وسوف يتضح في سياق الباب السادس ان مايعرف "بدالة التجزئ (z, z₀)" نستطيع ان نستنتج بواسطتها " جميع " الدوال الديناميكية الحرارية للغاز .

(٢) معادلة (1-13) توضح لنا أيضاً أن عينة الغاز إذا أضيف لها طاقة حرارية من مصدر خارجي فإن قيمة (E_{trans}) على الجانب الايسر من المعادلة تزداد وبالتالي ترتفع درجة حرارة الغاز الى ان يحدث اتزان ديناميكي حراري . وحيث أن هذا الاتزان حدث دون الاستعانة بدلالة الأبعاد الثلاثة الاساسية المعتادة وهي الطول (L) والكتلة (M) والزمن (T) فهذا يوضح ضرورة إدخال بُعد جديد مستقل وهو الذي يعبر عن درجة حرارة الجسم (الغاز هنا) بحيث أن الوصول الى حالة اتزان حراري تعرف بتساوي درجتى حرارة جسمين بعد تلامسهما .

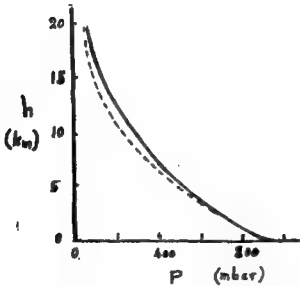
(٣) إذا تم ضرب (E_{trans}) في معادلة (1-13) في عدد أفوجادرو نحصل على مايعرف بالطاقة المتوسطة للجزيئ الجرامي من الغاز وهي تمثل بالنسبة للغاز المثالي كل ماتملكه جميع الجزيئات (وعدها هنا N_{avo}) التي يحتويها الوزن

الجزئى للغاز ولهذا تسمى " الطاقة الداخلية الكلية (U)_{mole} للوزن الجزئى الجرامى للغاز " . أى أن :

$$(U)_{\text{mole}} = N_{\text{avo}} E_{\text{trans}} = N_{\text{avo}} \cdot \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{3}{2} RT \quad (1-14)$$

هذه النتيجة إذاً لا تعتمد على خصوصية بعينها للغاز المثالى وكُنْهه ولذلك فهى تعنى أن الغازات المختلفة (إذا كان سلوكها مقارب لسلوك الغاز المثالى) لا تختلف فيما بينها فى قيم تلك الطاقة (U)_{mole}) ملادمت درجات حرارة هذه الغازات متساوية على مقياس كلفن . وتوضح الحسابات النظرية صحة هذا القول (راجع صفة (١٠٦)) - ولكن فى حدود معينة .

مثال (١-١) :



شكل (١-٢) تغير الضغط عند نقطة فى الفضاء مع ارتفاعها عن سطح الأرض.

بفرض أن سلوك الهواء الجوى مطابق لسلوك غاز مثالى وزنه الجزئى M وأن درجة حرارة الجو T تتغير بالارتفاع (h) عن سطح البحر تبعاً للمعادلة $(T = T_0 - ch)$ حيث T_0 درجة الحرارة عند سطح البحر ، c ثابت قيمته 0.004 درجة كلفن لكل تغير فى h مقداره متر واحد . احسب ضغط الهواء الجوى على ارتفاع 3000 متر من سطح البحر . كزر الحل على

فرض ان T لا تتغير مع h ولكن تظل كما هي مساوية لقيمتها T_0 عند سطح البحر .

الحل :

لنفرض أن :

$$P_0 = \text{الضغط الجوي عند سطح البحر}$$

$$\rho = \text{كثافة الهواء عند ضغط } (P) \text{ ودرجة حرارة } (T)$$

$$\therefore dP = -\rho g dh \quad (i) \quad , \quad P = \rho gh \quad \text{وبما ان}$$

والاشارة السالبة نتيجة ان مع الزيادة في الارتفاع عن سطح البحر ينخفض الضغط .

$$PV = n . RT = (m/M) RT \quad \text{وبما ان للغاز المثالي}$$

$$P = (m/MV) . RT = \rho TR/M \quad (ii) \quad \text{أى ان :}$$

حيث m كتلة الغاز الذى حجمه V ، M وزنه الجزيئى ، ρ كثافته

$$\text{كذلك } T = T_0 - \epsilon h \quad \text{تبعاً للعلاقة المعطاه فى رأس المسألة المراد حلها .}$$

ويقسمه (i) على (ii)

$$\therefore \frac{dP}{P} = \frac{Mgdh}{RT} = \frac{Mgdh}{R(T_0 - \epsilon h)}$$

$$\therefore \ln \frac{P}{P_0} = \ln \frac{Mg}{cR} \left(\frac{T_0 - ch}{T_0} \right) \quad (iii)$$

$$\therefore P = \frac{P_0 Mg}{cR} \left(1 - \frac{ch}{T_0} \right) \quad (iv)$$

حيث (الرقم الخاص بالثابت c' اختراعى)

$$P_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pascal}, \quad M = 29, \quad g = 9.81, \quad T_0 = 288^\circ \text{K},$$

$$c' = 0.004^\circ \text{K.m}^{-1}, \quad h = 3000 \text{ m}$$

$$\therefore P = 620 \text{ m.bar}$$

أما إذا اعتُبرت درجة الحرارة ثابتة مع تغير h بمعنى أن $T = T_0$

$$\frac{dP}{P} = - \frac{Mg}{R T_0} dh$$

$$P_h = P_0 e^{-\frac{Mgh}{RT_0}} \quad (1.013 \times 10^5) \cdot e^{-0.36} = 423 \text{ m.bar}$$

والشكل (٢-١) يوضح أنه يمكننا استخدام فرض $T = T_0$ إذ أن المنحنيين

الخاصين بمعادلتى (iv), (v) لا يختلفان كثيراً .

مثال (٢-١) :

من العلاقة ($(U)_{\text{mole}} = N_{\text{avo}} \cdot (\frac{1}{2} mv^2) = (3/2) RT$) يمكن إعطاء مفهوم فيزيائي لثابت الغاز (R) على انه عبارة عن ثلثي طاقة الحركة الانتقالية الكلية لعدد افوجادرو من جزيئات الغاز المشتمل عليها جرام جزيئي واحد منه عندما تكون درجة حرارة الغاز درجة واحدة كلفن . احسب (R) مستخدماً ($PV = nRT$) بمعلومية أن الجزيئ الجرامى الواحد من اى غاز يشغل حيزاً قدره ٢٢,٤ لترًا تحت ضغط واحد ضغط جوى ودرجة ٢٧٣ كلفن .

الحل :

$$R = \frac{P.V}{n.T} = \frac{(0.76 \times 13.6 \times 10^3) \cdot (22.4 \times 10^{-3})}{(1) \cdot (273)}$$

$$= \frac{2271.27}{273} = 8.319 = 8.32 \text{ J.mole}^{-1} \cdot ^\circ \text{K}^{-1}$$

مثال (٣-١) :

من العلاقة نفسها ($(U)_{\text{mole}} = N_{\text{avo}} \cdot (\frac{1}{2} mv^2) = (3/2) RT$) وبمعلومية أن ($N_{\text{avo}} = 6.02 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$) ، ($R = 8.32 \text{ J.mole}^{-1} \cdot ^\circ \text{K}^{-1}$) ،
 $(\text{mole})_{\text{O}_2} = 32 \times 10^{-3} \text{ Kg}$ ، $(\text{mole})_{\text{H}_2} = 2.026 \times 10^{-3} \text{ Kg}$
 احسب ($v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{2U}{m}}$) لكل من غاز الايدروجين وغاز الاكسجين عند درجة ٢٧٣ كلفن.

الحل : بالنسبة لغاز الايدروجين متوسط مربع سرعة الجزي

$$\begin{aligned} \overline{(v^2)}_{H_2} &= \frac{3RT}{N_{avo.m}} = \frac{3RT}{(\text{mass of mole})} = \frac{3RT}{(\text{mole})_{H_2}} \\ &= \frac{(3).(8.32)(273)}{2.016 \times 10^{-3}} = \frac{681.4 \times 10^4}{2.016} = 337.9 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{s}^2 \\ \therefore (v_{rms})_{H_2} &= \sqrt{\overline{(v^2)}_{H_2}} = 1838 \text{ m.s}^{-1} \end{aligned}$$

بالنسبة لجزيء الاكسجين

$$\begin{aligned} \overline{(v^2)}_{O_2} &= \frac{681.4 \times 10^4}{32} = 21.29 \times 10^4 \\ (v_{rms})_{O_2} &= 461.5 \text{ m.s}^{-1} \end{aligned}$$

مثال (٤-١):

- (أ) درجة الحرارة في طبقات الجو العالية (على ارتفاع ٢٠٠ كيلومتر) تساوى (1200°K) . احسب v_{rms} لجزيئات غاز الاكسجين عند تلك الدرجة .
- (ب) درجة الحرارة في الحيز بين الكواكب دلت القياسات الطيفية انها (3°K) ، احسب v_{rms} للجسيمات في هذا الحيز .

الحل :

(أ) من المعادلة $\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} kT$ وبملاحظة أن $k = R/N_{\text{avo}}$ ،
 $m = (M)_{\text{mole}}/N_{\text{avo}}$ نحصل على:

$$\begin{aligned} (v_{\text{rms}})_{\text{O}_2} &= \sqrt{\frac{3RT}{(m)_{\text{O}_2}}} \\ &= \sqrt{\frac{(3) \cdot (8.32) \cdot (1200)}{32 \times 10^{-3}}} = 936 \quad \text{m.s}^{-1} \end{aligned}$$

(ب) في الحيز الذي بين الكواكب لا يوجد إلا غاز بروتوني مخلل (حوالي بروتون واحد في السنتمتر المكعب الواحد) :

$$\therefore (v_{\text{rms}})_{\text{proton}} = \sqrt{\frac{(3) \cdot (8.32) \cdot (3)}{(1) \cdot (10^{-3})}} = 274 \quad \text{m.s}^{-1}$$

مثال (٥-١) :

بمعلومية قيمة عدد أفوجادرو ($N_{avo} = 6.02 \times 10^{23}$) احسب متوسط المسافة بين جزيئية في غاز عند درجة ٢٧٣ كلفن وضغط جوى قياسي (1.01×10^5 Pascal)

الحل :

بما ان تحت هذه الظروف عدد أفوجادرو من جزيئات أى غاز يشغل حيزا يساوى ٢٢,٤ لتر . إذا المسافة المتوسطة بين الجزيئات d يمكننا اعتبارها على انها الجذر التكعيبي لتصيب كل جزيء فى الحيز الكلى ٢٢,٤ لتر . أى أن :

$$\bar{d} = \sqrt[3]{\frac{22.4 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}}} = 3.3 \text{ nanometer } (3.3 \times 10^{-9} \text{ m})$$

مثال (٦-١) :

إذا فرض ان طاقة تأين ذرة الهيليوم (جزيء أحادى الذرة) تساوى (4×10^{-18}) جول احسب مائساويه درجة الحرارة على مقياس كلفن التى تجعل طاقة الحركة لذرة الهيليوم مساوية لطاقة تأينها .

الحل :

بمساواة طاقة التأين (I.E.) بطاقة الحركة ($K.E = E_{kin}$) نجد أن :

$$4.0 \times 10^{-18} = 3/2 kT$$

حيث ثابت بولتزمان k يساوى

$$k = (R/N_{avo}) = (8.314 / 6.02 \times 10^{23}) = 1.38 \times 10^{-23}$$

$$\therefore T = \frac{4 \times 10^{-18}}{(1.5)(1.38 \times 10^{-23})} = 193000 (1.93 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{K})$$

والرمز (I.E) يعنى (Ionization Energy) .

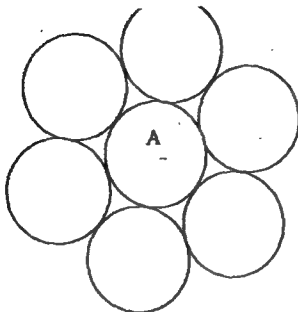
معادلة فان دير فالز:

هذه المعادلة من أهم معادلات الحال للغاز الحقيقي بمعنى انها لا تتعامل مع جزيئات الغاز على انها نقط هندسية ليس لها تركيب بنائى ممتد فى الحيز كما انها تُسقطُ افتراض عدم وجود تفاعلات بين الجزيئات بعضها البعض . وفيما يلى نناقش هاتين النقطتين على التتابع .

(أ) تأثير أخذ الحجم الفعلى لجزيئات الغاز فى الاعتبار :

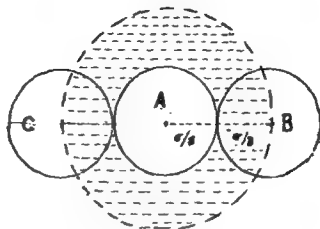
افترض فان دير فالز ان جزيئ الغاز على شكل كره قطرها (σ) أى حجم كل جزيئ ($\pi \sigma^3 / 6$) وان أى جزيئ لا يؤثر على حركة أى جزيئ آخر إلا لحظة التصادم وبالتالي فإن مسار الجزيئ بين أى تصادمين عبارة عن خط مستقيم .

Van der Waals'



(ب)

القشرة المحيطة بالجزئ A بسك $\sigma/2$



(أ)

شكل (٣-١) شكل توضيحي لمفهوم القشرة الكرية المحيطة بأى من جزيئات الغاز وغير مسموح بنفاذها .

فى شكل (٣-١) الجزء (أ) موضح أحد جزيئات الغاز يرمز (A) وعلى امتداد أحد أقطاره جزيئين (B, C). عند لحظة تلامسها معه يصبح مركز الجزيئ (A) على بعد (σ) من مركز الجزيئ (B) وعلى بعد (σ) من مركز الجزيئ (C). معنى ذلك أن الجزيئ (A) - وبالمثل أى جزيئ آخر - كما لو كان محاطا بقشرة كرية بسكها $(\sigma/2)$ لا يخترقها أى جزيئ آخر ولكن بالامكان تلامسها فقط عند التصادم . إذا الحيز الفراغى الفعلى المتاح لحركة الجزيئ (A) - كمثال - هو فى الواقع حجم الوعاء (V) الذى به الغاز مطروحا منه حجم مجموع الكرات التى "تصف قطرها" (σ) - كل كرة منها تمثل جزيئ وحوله قشرة بسك $(\sigma/2)$. أى أن :

$$(1-15) \quad \text{الحيز المتاح للجزيئ} V = V - (N-1) \left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right)$$

وحيث أنه لا يمكن للجزيئ (A) أن يتحرك داخل أى عنصر (dV) من مجموع حجوم الكرات المتبقية $(N-1) \left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right)$ إذا فرصة تولد مركزه داخل (dV) يساوى

صفراً إذا حدث أن (dV) كان ضمن حجم إحدى الكرات الأخرى . بينما فرصة تواجده مركز (A) خارجها فى الفراغ المتاح الموضح فى معادلة (1-15) هى :

$$A_{(CH)_{out}}^{dV} = \frac{dV}{V - (N-1) \left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right)} \quad (1-16)$$

ولنفرض الآن أن المركبة السينية (v_{Ax}) لسرعة الجزيء A (v_A) عمودية على عنصر مساحة (dS) من جدار الوعاء . وأنه يتم خلال فترة زمنية (dt) تصادم للجزيء (A) مع (dS) على أساس أن مركزه كان عند بداية الفترة (dt) ضمن عنصر الحجم (dV) حيث $(dV = (v_{Ax} \cdot dS \cdot dt))$ فى نفس الوقت فرصة تواجده العنصر (dV) نفسه ضمن مجموع حجوم الكرات $(N-1)$ هى :

$$(CH)_{in(N-1)}^{dV} = \frac{(N-1) \left(\frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right) \right)}{V} \quad (1-17)$$

بينما فرصة تواجده خارجها :

$$(CH)_{out(N-1)}^{dV} = \frac{V - (N-1) \left(\frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right) \right)}{V} \quad (1-18)$$

وسبب ظهور المعامل (1/2) في هاتين المعادلتين هو انه لو تصورنا ان كل جزيء من الجزيئات المتبقية (N-1) مقسم الى قسمين متساويين بمستوى موازى لعنصر المساحة (dS) فإن احد النصفين فقط يدخل في الاعتبار فقط دون الآخر تبعاً اذا ما كان ناحية (dS) أو الناحية الأخرى البعيدة عن (dS) . على هذا الأساس تكون فرصة حدوث تصادم خلال الفترة الزمنية (dt) هي :

$$(CH)_{dt}^{Coll} = (N-1) \cdot \left(\frac{dV}{V - \frac{4}{3}\pi(N-1)\sigma^3} \right) \quad (1-19)$$

حيث استبدل العدد (N-1) بالعدد (N) دون أى تأثير نظراً لأن (N) في حدود (10^{19}) أو أكثر وبذلك تكون الفرصة الفعلية لحدوث التصادم $[(CH)_{Coll}]$ هي حاصل ضرب

$$((CH)_{out(N-1)}^{dV}) \quad \text{فى} \quad ((CH)_{dt}^{Coll}) :$$

$$\begin{aligned} (CH)_{Coll} &= \left(\frac{NdV}{V - \frac{4}{3}\pi N \sigma^3} \right) \cdot \left(\frac{V - \frac{2}{3}\pi N \sigma^3}{V} \right) \\ &= \frac{NdV}{V} \cdot \frac{\left(V - \frac{2}{3}\pi N \sigma^3 \right)}{V - 2\left(\frac{2}{3}\pi N \sigma^3\right)} \end{aligned}$$

$$(CH)_{Coll.} = \frac{NdV}{V} \cdot \frac{V-b}{V-2b} \quad , \quad (b = \frac{2}{3} N \pi \sigma^3 \text{ ويوضع})$$

$$= \frac{NdV}{V} \frac{(1 - \frac{b}{V})}{(1 - \frac{2b}{V})} \quad (1-20)$$

وبما ان b عبارة عن اربع امثال مجموع حجوم جزيئات الغاز داخل الوعاء (V) إذا $(b/V \ll 1)$ يمكننا كتابة (1-20) في الصورة التالية :

$$(CH)_{Coll.} = \frac{NdV}{V(1 - \frac{2b}{V})(1 + \frac{b}{V})}$$

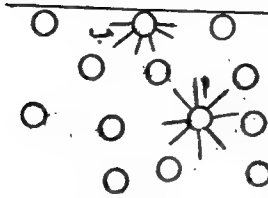
$$= \frac{NdV}{V(1 + \frac{b}{V} - \frac{2b}{V} + \dots)} = \frac{NdV}{V-b} \quad (1-21)$$

معنى هذه النتيجة ان الحجم الفعلى للوعاء بالنسبة لحركة جزيئات الغاز الذى يحتويه هو $(V - b)$ أى حجم الوعاء مطروحا منه اربع امثال مجموع حجم جزيئات الغاز الموجود فيه وبالتالي يجب التعويض به فى معادلة الغاز المثالى وتصبح (1-1) :

$$P(V - b) = nRT = NkT \quad (1-22)$$

(ب) تأثير عدم اهمال القوى البين

جزيئية :



فى شكل (١-٤) يوضح جزء من وعاء يحتوى على جزيئات غاز البعض منها قريب جدا من الجدار والبقية بعيدة عنه بدرجات متفاوتة . فعلى سبيل المثال جزئ (ا)

بعيد عن الجدار وتحيط به جزيئات من الغاز

شكل (١-٤): القوى البين جزيئية

وتأثير قرب الجزئ من جدار الوعاء

من جميع الاتجاهات سوف تكون محصلة القوى التبادلية بينه وبين تلك الجزيئات مساوية

على المحصلة المؤثرة عليه .

للمفر نتيجة التماثل .

أما بالنسبة لجزئ مثل (ب) قريب من الجدار فان القوى المؤثرة عليه لا تتزن مع بعضها . فلو تصورنا أن كل قوة منها تم تحليلها الى مركبتين احدهما فى مستوى الجدار والآخرى عمودية عليه فان المركبات الموازية للجدار تختزل محصلتها الى الصفر بينما المركبات العمودية على الجدار تكون محصلتها محددة ومتجهة الى الداخل ناحية بقية الغاز فى الوعاء وتؤدى الى ما يشبه بقوة الشد وتتناسب قيمتها بديها مع عدد جزيئات الغاز الموجودة على وحدة السطح من الجدار كما انها تتناسب ايضا مع محصلة المركبات العمودية على السطح . كل من هاتين العاملين يتناسب بدوره مع كثافة الغاز (p) . إذا

قوة الشد نفسها تتناسب مع مربع كثافة الغاز (ρ^2) وبالتالي تساوى مقدار ثابت a' فى (ρ^2). نتيجة هذه القوة ($a' \rho^2$) إذاً هى أن جزيئات الغاز عند قُومها تجاه جدار الوعاء فإنها لا تنحرف بسبب التصادم معه فقط ولكن أيضاً بسبب تأثير هذه القوة . وعلى ذلك فإن ضغط الغاز (P) يجب أن يُستبدل بالمقدار ($P + a' \rho^2$) وبالتالي تصبح معادلة (1-22) كما يلى :

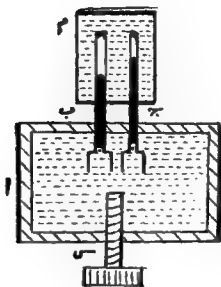
$$(P + a' \rho^2) (V - b) = N k T \quad (1-23)$$

وبالتعويض عن الكثافة (ρ) بما تساويه ($\rho = Nm/V$) نجد أن ($a' \rho^2 = a' N^2 m^2/V^2$) فإذا عوضنا عن ($a' N^2 m^2$) بالرمز (a) حيث يمثل ثابت آخر بجانب الثابت (b) فى (1-23) وكلاهما يعتمدان على طبيعة الغاز نفسه :

$$\therefore (P + (a/V^2)) (V - b) = N k T \quad (1-24)$$

وهذه الصورة تُعبّر عن معادلة فان دير فالز لشرح السلوك الواقعى للغازات وهى على طبيعتها وليس على افتراض أنها مثالية . ولقد توصل إليها فان در فالز فى (١٨٧٣) فى محاولة لتفسير تجارب أندروز^١ التى قام بإجرائها فى (١٨٦٣) وكان قد فشلت محاولات عديدة للتوصل لمعادلة تشرح تلك النتائج بلغت فى مجموعها ستة وخمسين معادلة حالة . لذلك نال فان دير فالز جائزة نوبل فى (١٩١٠) .

^١ Andrews



شكل (١-٥): جهاز أندروز لدراسة منحنيات الحجم والضغط لغاز ثنائي اكسيد الكربون

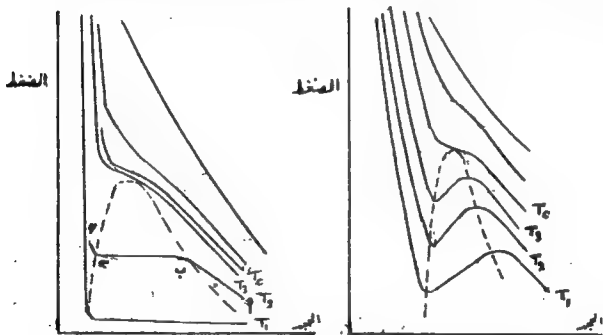
تجارب أندروز :

يتركب الجهاز من وعاء ذي جدران (أ) ممتلئة للغاية مملوء بالماء وموجود به أنبوبتان شعريتان ممتلئتان (ب و ج) يمكن تحملهما ضغطاً تصل إلى ٢٠٠ ضغط جوى . إحدى هاتين الأنبوبتين محبوس داخلها كمية من غاز ثنائي اكسيد الكربون والأخرى محبوس بها كمية من غاز النيتروجين (يمكن إسالة ثنائي اكسيد الكربون عند درجة 242°K) بينما غاز النيتروجين لا يمكن إسالته إلا عند درجات منخفضة عن 77.5°K) مع استخدام ضغطاً مناسبة. ورُوعى أثناء التجربة فى كل

مرحلة من مراحلها حفظ درجة حرارة كل من الانبوبتين عند درجة معينة مشتركة وذلك باستخدام حمام مائى (م) صمم بالأسلوب المشار اليه فى الشكل . كذلك رُوعى أن يتم تغيير ضغط كل من الغازين (N_2, CO_2) إلى نفس القيمة فى كل خطوة من خطوات التجربة بواسطة تحريك مكبس قلاووظ ينتج عنه دفع الزئبق فى الانبوبتين . ويتم التعرف على قيمة هذا الضغط بتطبيق قانون بويل على قياسات الانبوبة الشعرية التى بها غاز النيتروجين .

نتائج أندروز ومدى صحة معادلة فان در فالز :

أوضحت تجارب أندروز ان المنحنيات بين الضغط والحجم (شكل (٦-١) حيث كل منحنى يقابل درجة حرارة ثابتة معينة) ومقارنتها بنتائج فان در فالز النظرية مائى:



شكل (٦-١): مقارنة بين النتائج النظرية على اساس معادلة فان در فالز والنتائج العملية لتجارب أندروز .

(١) يختص كل منحني بين الضغط والحجم بدرجة حرارة معينة ثابتة . ومادامت درجات الحرارة هذه مرتفعة عن قيم معينة يمكن القول بأن المنحنيات التي تم الحصول عليها باستخدام معادلة فان در فالز وتلك الخاصة بالنتائج العملية تتفق جميعا مع منحنيات الحجم والضغط للغاز المثالي (راجع صفحة ٩).

(٢) يتضح الاختلاف بين مجموعتي المنحنيات في الشكلين عند درجات الحرارة المنخفضة فيلاحظ في النتائج العملية ان المنحني بين الحجم والضغط مكون من ثلاث اجزاء متباعدة :

الجزء الاول (مثل ا ب) يشبه المنحنيات الخاصة بالغاز المثالي وهو خاص بالحالة الغازية " للغاز " .

الجزء الاوسط (مثل ب ج) يمثل حالة المادة وهي تتحول تدريجيا من الحالة الغازية الى الحالة السائلة . ومعنى ذلك ان عدد جزيئات الغاز فسي تغيير مستمر وبالتالي من غير الممكن تطبيق قانون بويل (أو أى قانون آخر) على عينة المادة . ولذلك يلاحظ انه بين النقطتين المحدتين للجزء الاوسط (مثل ب و ج) يمكن ان يأخذ حجم الغاز اى قيمة مقابل القيمة الثابتة للضغط والتي يحددها موضع الجزء الاقصى نفسه من المنحني .

الجزء الثالث (مثل ج د) يمثل الحالة السائلة للمادة إذ أن عند النقطة (د) يكون كل الغاز تحول الى سائل . ويتميز هذا الجزء بميل منحدر جدا . فعلى امتداده يحدث تغير بسيط جدا في الحجم مصحوبا بتغير كبير في الضغط وتصبح المادة من الناحية العملية غير قابلة للانضغاط .

أما المنحنيات الناتجة من تطبيق معادلة فان در فالز فعند درجات الحرارة المنخفضة تختلف عن منحنيات النتائج العملية بصفة أساسية فقط بالنسبة للجزء الأوسط فبدلاً من أن يكون على هيئة خط مستقيم أفقي موازياً لمحور الحجم يأخذ شكل منحنى متصل إذ ينقصان حجم المادة فان الضغط يستمر في الزيادة تدريجياً. إلى أن يصل إلى قيمة كبرى (تعتمد على درجة الحرارة الثابتة الخاصة بالمنحنى كله) ثم ينخفض الضغط تدريجياً مع استمرار نقصان الحجم (!!) إلى أن يصل إلى قيمة صغرى وبعد ذلك يبدأ في الزيادة ويصبح بقية المنحنى مشابه تماماً لمنحنى النتائج العملية .

ولقد فسر جيمس طومسون^١ هذا على أساس أن معادلة فان در فالز هي معادلة من الدرجة الثالثة لأن :

$$(P + a/V^2) (V - b) N k T$$

أى أن :

$$V^3 - (b + NkT/P) V^2 + a/P V - ab/P = 0 \quad (1-25)$$

ولها جذور ثلاثة يمثلها ثلاث نقط على المنحنى مثل النقط ب' ، هـ ، جـ' . وفى ضوء هذا يمكن اعتبار الفرع المتصل (مثل ب ب' هـ جـ') عبارة عن :

- الجزء (ب ب') يمثل " حالة غير مستقرة " معروفة بالملاحظة التجريبية أنها تمثل مايسمى بحالة " البخار الفائق التشبع " أو حالة " البخار الفائق

^١ James Thomson

التبريد^١ بمعنى أن ضغط البخار اكبر من الضغط الذى عنده تبدأ قطرات السائل فى الظهور نتيجة تكثفه عاديا عندما تكون درجة حرارة البخار مساوية لما يقابل المنحنى (P-V) .

وهذه ظاهرة ثبت أهميتها فى مجال ابحاث الاشعة الكونية^٢ إذ أنها كانت الاساس فى عمل مايعرف بغرفة السحابة^٣ التى اخترعها ولسن^٤ فى (١٩١٢) وحصل على جائزة نوبل من جراء هذا الاختراع فى (١٩٢٧) . وقد تم اكتشاف العديد من جسيمات الاشعة الكونية بواسطة غرفة السحابة مثل البوزيترون والميون بواسطة أندرسون^٥ فى (١٩٣٢) والهيرون لندا والميزون كى بواسطة روتشستر وبتلر^٦ فى (١٩٤٧) - (راجع صفحة ٣٧) للتعريف البسيط بهذه الجسيمات .

ويعتمد اختراع ولسن لغرفة السحابة على ان الحالة (ب ب') كونها حالة غير مستقرة للبخار من الناحية الديناميكية الحرارية فإنه عند مرور جسيم ذى شحنة كهربية خلاله (مثل البوزيترون والميون ... الخ) تتكون قطرات سائلة على الأيونات التى تكونت نتيجة التفاعلات الكهرومغناطيسية بين الجسيم القادم والالكترونات المدارية الخارجية فى جزيئات البخار الفائق التشبع المحيطة بمسار الجسيم فى البخار.

Supersaturated Steam^١

Supercooled Steam^٢

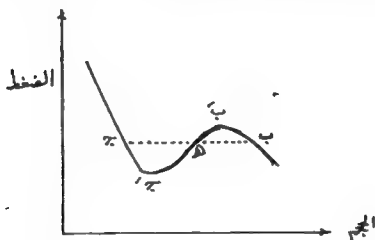
Cosmic Radiation^٣

Cloud Chamber^٤

C.T.R. Wilson^٥

Anderson^٦ — Rochester and Butler^٦

• الجزء جـ جـ يمثل " حالة غير مستقرة " أخرى ومعروفة أيضا بالمشاهدة التجريبية أنها تمثل ما يسمى بحالة " السائل الفائق التسخين " بمعنى أن المادة تستمر في الحالة السائلة عند درجة حرارة أعلى من درجة غليانه المقابلة للضغط الواقع عليه. وبالمثل ثبت أهمية هذه الظاهرة في مجال أبحاث الطاقة العالية للجسيمات الأولية إذ أنها كانت الأساس في عمل ما يعرف بغرفة الفقاعة^١ التي اخترعها جليمسر^٢ في (١٩٥٢) وحصل على جائزة نوبل بسبب هذا الاختراع في (١٩٦٣) فلقد تم اكتشاف العديد من الجسيمات الأولية بواسطتها من أهمها هيرون اوميغا السالب وهيرون كاسكيد وميزون اوميغا المتعادل الشحنة في (١٩٦١) .



شكل (٧-١): تفسير جيمس طومسون للجزء الاقصى المتوسط ب جـ .

Bubble Chamber^١

Glaser^٢

ويعتمد اختراع جليسر لغرفة الفقاعة على أن الحالة (جـ جـ) كَونها حالة غير مستقرة للسائل من الناحية الديناميكية الحرارية فإنه عند مرور جسيم ذى شحنة كهربية خلاله (مثل البروتون المضاد والنيوترون السالب الشحنة بطاقة عالية) تتكون فقاعات بخارية على الأيونات التى تكونت نتيجة التفاعلات الكهرومغناطيسية بين الجسيم القادم والالكترونات المدارية الخارجية فى

تعريف ببعض الجسيمات التى ذكرت فى صفحة ٣٥ وتم اكتشافها بغرفة السحابة :

أ - جسيمات الأشعة الكونية : هى اشعاعات قادمة من الفضاء الخارجى والجزء الأكبر منها ناتج داخل الشمس وبقية التجوم بفعل تآكل الانوية الناتجة من التفاعلات الانماجية. وهذا التآكل الاشعاعى ينتج عنه اشعاعات جاما والميزونات باى التى تتآكل بدورها الى ميزونات الميون . ومعدل استقبالها عند سطح البحر حوالى جسيم واحد من الميونات كل ثانية على مساحة ١ سم^٢. وهى نفس النوعية من الاشعاعات التى استخدمها العالم الفاريز (نال جائزة نوبل فى ١٩٦٨) فيما بين ١٩٦٦-١٩٦٨ للكشف عن اى فجوات داخل هرم خفرع بالجزيرة. لذ أنها الوحيدة القادرة على اختراق المواد الصلبة مثل حجر البناء والخرسانة المملحة لمئات الأمتار.

ب - البوزيترون: هو الجسيم "المضاد" لجسيم الالكترون الذى نستخدمه جميعا فى جميع استخدامات التيار الكهربى وجميع التفاعلات الكيميائية ولتمثيل الغذائى. والبوزيترون لا يوجد فى الحالة الحرة (مثل الالكترون) لانه بمجرد تصادمه مع الالكترون يحدث لهما موياء فناء تاما ويتولد بدلا منهما اشعاعات جاما.

جـ- الميون: وهو الذى ذكرناه تَوَّأ وهو ميزون خفيف يتآكل (نصف عمره حوالى ٢ ميكروثانية) الى الكترون (اوبوزيترون) ونيوترينو ونيوترينو مضاد). ويستخدم حديثا للتعرف على بعض مايتصل بالتركيب الدقيق لاثوية الذرات والجسيمات الاولى .

د - الهيزيون لَمَدَا والميزون كى: هذان الجسيمان امثلهما لوحظا منذ عام ١٩٤٧ اتها يتولدا دائما فى نفس التفاعل معا بما يتفق بمائيسم قانون حفظ "الغرابة" الذى اوضحه العالمان يَاسَاش وجَلمَآن فى ١٩٥٢. والهيزونات تتآكل الى نيوكلونات وهيزونات باى أو خلافاها بينما الميزونات كى تتآكل الى ميزونات باى أو خلافاها .

جزيئات السائل الفائق التسخين المحيطه بمسار الجسيم في السائل:

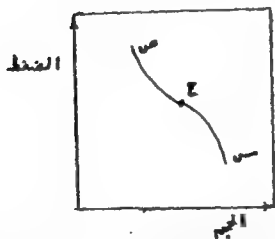
- الجزء (بَ - هـ - جَ) ولو أنه لا يمثل أى حالة معروفة عمليا لأن إلا أن نقاطه الثلاث (بَ - هـ - جَ) تمثل - كما أُشير من قبل - الجذور الثلاث لمعادلة فان در فالز .

من هذا يتضح ان معادلة فان در فالز تُعتبر دون شك أكثر المحاولات الناجحة لتفسير السلوك الواقعي للغازات المعروفة .

ولنحاول الآن استنتاج العلاقات الرياضية التى تُعبر عن درجة الحرارة الحرجة لمادة ما وما يقابلها من " الحجم الحرج للغاز " و " الضغط الحرج " له .

بدايةً نعلم من معادلة فان در فالز :

$$P = [(N k T) / (V - b)] - (a/V^2) \quad (1-26)$$



شكل (١-٨): جزء من منحنى الحجم والضغط مع ثبوت درجة الحرارة عند الدرجة الحرجة (T_c) .

وبالرجوع الى شكل (٨-١) الذى يمثل جُزءاً من منحنى الحجم والضغط المقابل لدرجة الحرارة الحرجة (T_c) - بديل اختزال الجزء الأفقى الاوسط (ب جـ) فى المنحنيات التى انهاء الى نقط (ح). يلاحظ أنه بالتحرك على المنحنى من نقطة مثل (ص) الى النقطة " الحرجة " - ح - فإن قيمة ميل المنحنى (dP/dV) تقل شيئاً فشيئاً حتى يصبح المماس للمنحنى أفقياً وعندئذ يكون ($dP/dV = 0$) بالوصول الى النقطة (ح) وبتكاملة التحرك على المنحنى نكريباً من (ح) الى النقطة (ص) يزداد ميل المنحنى شيئاً فشيئاً أى أن الميل (dP/dV) يصبح بقيمة بإشارة عكس ما كان عليه عند النقطة (ح) ومعنى ذلك :

$$\frac{\partial}{\partial V} (dP/dV) = d^2P/dV^2 = 0 \quad (1-27)$$

أى ان هناك شرطان يتحققان عند النقطة الحرجة (ح), $(dP/dV) = 0$, $(d^2P/dV^2) = 0$ ، معنى ذلك وباستخدام (1-26) نحصل على :

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{NkT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$NkT = \frac{2a(V-b)^2}{V^3} \quad (1-28)$$

وبالتعويض من (1-28) فى (1-26) نحصل على

$$P = \frac{2a(V-b)^2}{V^3(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

$$P = \frac{a(V-2b)}{V^3} \quad (1-29)$$

وطالما الحجم (V) فى (1-29) اكبر من (2 b) - أى اكبر من ثمانية:

امثال الحجم الكلى لجزيئات الغاز - فإن الضغط (P) يكون موجباً ويصل الى قيمة قصوى فى المدى (2 b < V < ∞) عندما يكون الشرط الثانى محققاً :

$$\frac{d}{dV} \left(\frac{a(V-2b)}{V^3} \right) = 0$$

$$\frac{aV^3 - 3aV^2(V-2b)}{V^6} = 0$$

$$\therefore V_c = 3b = \text{الحجم الحرج للغاز} \quad (1-30)$$

وبالتعويض من (1-30) فى (1-29) :

$$\therefore P_c = a / (27 b^2) = \text{الضغط الحرج للغاز} \quad (1-31)$$

وبالتعويض من (1-30) و (1-31) في معادلة فان در فالز :

$$(1-32) \quad T_c = 8a / (27 b N k) = \text{درجة الحرارة الحرجة للغاز}$$

ولقد توصل كَالِنْتَر^١ في (١٩٣٠) الى طريقة عملية تتسم بالدقة والبساطة لتعيين T_c, P_c (وكذلك الكثافة الحرجة) وذلك عند الوصول الى درجة الحرارة التي يتلاشى عندها الاختلاف بين الخصائص الفيزيائية بين السائل وبخاره (مثال ذلك انعدام ظهور آثار للتوتر السطحي عند السطح الفاصل بين هاتين الطورين . ويُخلص جدول (٤-١) قيم هذه الكميات الفيزيائية لبعض الغازات .

جدول (٤-١): قيم ثابتي فان در فالز (a, b) ودرجة الحرارة الحرجة (T_c درجة كلفن) والضغط الحرج (باسكال) - علماً بأن الحجم الحرج ثلاثة أمثال الثابت b.

المادة	الوزن الجزيئي	a [(m ⁶ .Pascal)/(mode) ²]	b (m ³ /mole)	T_c (°K)	P_c (Pascal)
الايروجين	٢	٠,٠٣	$10^{-10} \times 2,7$	٣٣,١	$10 \times 1,3$
الهيليوم	٤	٠,٠٠٣	$10^{-10} \times 2,4$	٥,١	$10 \times 2,3$
النشادر	١٧	٠,٤٢	$10^{-10} \times 3,7$	٤٥٥,٥	$10 \times 1,2$
بخار الماء	١٨	٠,٥٥	$10^{-10} \times 3,1$	٦٤٧,١	$10 \times 2,2$
النيون	٢٠,٢	٠,٠٢	$10^{-10} \times 1,7$	٤٤,٣	$10 \times 2,7$
النيتروجين	٢٨	٠,١٤	$10^{-10} \times 3,9$	١٢٦	$10 \times 3,4$
نول هيد كربون	٣٠	٠,١٥	$10^{-10} \times 4,٠$	١٣٣	$10 \times 3,٥$
الاكسجين	٣٢	٠,١٤	$10^{-10} \times 3,٩$	١٥٤	$10 \times ٥,١$

^١ Callender

١٠ × ٤,٩	١٥١	١٠ × ٣,٢	٠,١٤	٤٠	الأرجون
١٠ × ٧,٤	٣٠٤	١٠ × ٤,٣	٠,٣٦	٤٤	نظم تصيد الكربون
١٠ × ٦,٨	٢٦٨	-	-	٤٨	الأوزون
١٠ × ٧,٩	٤٣٠	١٠ × ٥,٦	٠,٦٨	٦٤	نظم تصيد الفكريت
١٠ × ٧,٨	٤١٧	١٠ × ٥,٦	٠,٦٦	٧١	الكلور
١٠ × ٥,٥	٢١١	١٠ × ٤,٠	٠,٢٤	٨٣,٨	الكربون
١٠ × ٥,٩	٢٩٠	١٠ × ٥,١	٠,٤٢	١٣١,٣	الزيتون
١٠ × ٦,٣	٣٧٧	-	-	٢٢٢	الرائون

المعادلة المختزلة لفان در فالز :

حيث أن الثابتين (a), (b) في معادلة فان در فالز تختلف قيمتهما من غاز إلى غاز آخر لذلك من المفيد استنتاج معادلة أخرى مشتقة من معادلة فان در فالز لاشتمل على هاذين الثابتين "المتغيرين بتغير الغاز". وبذلك تصبح مثل هذه المعادلة عامة لجميع الغازات بصرف النظر عن كنه الغاز .

نبدأ هذا الاستنتاج بأن نُعبّر عن (P, V, T) لأي غاز بدلالة (P_c, V_c, T_c) على التوالي لنحصل على مايمكن تسميته درجة الحرارة المختزلة (T_r) والحجم المختزل (V_r) والضغط المختزل (P_r) حيث :

$$T_r = T/T_c = \text{درجة الحرارة المختزلة للغاز}$$

$$V_r = V/V_c = \text{الحجم المختزل للغاز}$$

$$P_r = P/P_c = \text{الضغط المختزل للغاز}$$

إذا بالتعويض من معادلات (1-30), (1-31), (1-32) نجد أن :

$$V = 3 b V_r , \quad P = a P_r / 27 b^2 , \quad T = 8 a T_r / 27 b N k$$

وعلى ذلك بالتعويض عن V, P, T فى معادلة فان در فالز :

$$\left(\frac{a P_r}{27 b^2} + \frac{a}{9 b^2 V_r^2} \right) (3 b V_r - b) = \frac{8 a T_r}{27 b}$$

$$\therefore \left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r \quad (1-33)$$

وهى ماتعرف بالمعادلة المختزلة لفان در فالز ولا تشمل على أى ثوابت مرتبطة بطبيعة الغاز ولذلك لو تم معرفة أى اثنين من P_r, V_r, T_r بالنسبة لأى غاز فان الكمية الثالثة يتم ايضا معرفتها وتكون هذه الكميات حينئذ عامة لجميع الغازات .

مثال (٧-١) :

وعاءان زجاجيان حجم كل منهما يداوى 10×10^{-1} متر مكعب متصلان بانبوبة رفيعة ومملوءان بدايةً بغاز ضغطه ٠,٧٦ متر زئبق ودرجة حرارته ٢٧٣ كلفن . احسب الضغط اذا غُمر احد الوعاءين فى ماء يغلى ووضِع الآخر فى مجروش ثلج .

الحل :

بتطبيق القانون العام للغازات مع الأخذ في الاعتبار ان العدد الكلى للجزيئات المبراسية ثابت، وليكن (n) جزئى جرامى اذا فى البداية :

$$n = n_1 + n_2 = \frac{0.76V}{273R} + \frac{0.76V}{273R}$$

وبعد غمر احد الوعاءين فى ماء مغلى والآخر فى مجروش ثلج :

$$n = n'_1 + n'_2 = \frac{PV}{373R} + \frac{PV}{273R}$$

$$\therefore \frac{P}{373} + \frac{P}{273} = \frac{1.52}{273}$$

$$P = 0.878 \text{ m.Hg}$$

مثال (٨-١) :

احسب لمادة ثانى اكسيد الكربون قيمة كل من ثابتى فان در فالز (a), (b) على فرض أن الدرجة الحرجة لهذا الغاز تساوى ٣٠٤ كلفن وضغطه الحرج ٧٣ مرة قدر الضغط الجوى .

الحل :

بما ان

$$T_c = \frac{8a}{27bnR} \quad , \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$\frac{P_c}{T_c} = \frac{nR}{8b}$$

$$\frac{b}{n} = \frac{T_c \cdot R}{8P_c} = \frac{(30.4) \cdot (8.32)}{8 \cdot (73 \times 1.013 \times 10^5)} = 4.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$$

$$a = 27b^2P_c = (27) \cdot (4.3 \times 10^{-5})^2 \cdot (73 \times 1.013 \times 10^5) \quad \text{بينما:}$$
$$= 0.37 \quad \text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-2}$$

الباب الثاني

قوانين ماكسويل لتوزيع السرعات والطاقات

على جزيئات الغاز في اطار النظرية الجزيئية

Maxwell Distribution Laws for Molecular

Velocities and Kinetic Energies Within the

Framework of Kinetic Theory of Gases

فى بداية الباب الأول تعرضنا الى كمية احصائية معينة وهى (\bar{v} أو v_{rms}^2) متوسط مربع السرعات الجزيئية دون محاولة معرفة ماهو عدد الجزيئات (dN_v) التى تقع سرعاتها فى المدى (v), ($v + dv$) . ونحاول الآن مناقشة الاجابة على هذا التساؤل .

أول من حاول الاجابة على مثل هذا السؤال هو ماكسويل (١٨٦٠) وتعتمد فكرته الاساسية فى هذا الشأن على مايلى :

(١) فى أى لحظة من اللحظات يجب عدم توقع أن نجد أن جميع جزيئات عينة ما من غاز يمتلك كل جزئ منها نفس الكمية من الطاقة بل على العكس هناك العديد من السبل التى يتم بها توزيع الطاقة الكلية للغاز على جزيئاته .

(٢) هل هناك توزيع معين للطاقة دون غيره يتميز بأنه بمجرد وصول عينة الغاز له يستقر الحال كما هو دون تغير . وهل اذا ما بدأت مجموعة من جزيئات الغاز وهى على حالة معينة مختلفة عن هذا التوزيع سيمكنها التوصل اليه ويجعلها فى حالة مستقرة حينئذ .

(٣) المقصود بالقول ان غازا ما فى حالة مستقرة لا يعنى ان كل جزئ من جزيئاته يحتفظ بسرعه كما هى ولكن المقصود ان عدد الجزيئات التى تمتلك سرعه فى مدى معين يظل كما هو لايتغير بمرور الزمن مادامت درجة حرارة الغاز لم تتغير .

حيز السرعة وتوزيع السرعات :

لجعل المعالجة الرياضية أسهل يتم التوزيع النظري للسرعات على جزيئات الغاز

فى حيز خاص بالسرعة ويُقصد به مجموعة احداثياتها عبارة عن مركبات متجه السرعة .

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad \text{حيث } (v) \text{ الجزيئية}$$

أى أن مركبات السرعة (v_x, v_y, v_z)

تقوم بعمل المحاور لهذا الحيز وبالتالي

فإن سرعة كل جزيء يمثلها متجه صلب

من نقطة الأصل . وعند أى لحظة معينة

يكون سطح أى كره مركزها منطبق

على نقطة الأصل يمثل عند تلك اللحظة

جميع الجزيئات التى لها نفس السرعة v

حيث v نصف قطر الكرة بينما اذا

اعتبرنا القشرة الكرية التى نصف قطرها

v وسُمكها dv فيتواجد داخلها نهايات

متجهات جميع السرعات الجزيئية فى

المدى $(v, (v + dv))$. وبما أن عدد

شكل (٢-١): قشرة كرية يتحدد داخلها

نهايات متجهات السرعات الجزيئية فى

المدى $(v, (v + dv))$ وعدد هذه

النهايات داخلها (dN_v) .

الجزيئات كبير جدا فان الكثافة العددية لهذه النقاط داخل القشرة متجانسة . وسرعات

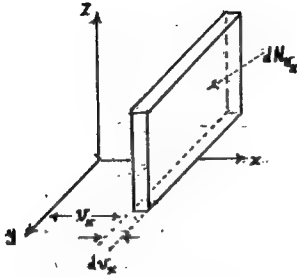
الجزيئات المقابلة لها تتميز بمركبات فى المدى

$$((v_z), (v_z + dv_z)), ((v_y), (v_y + dv_y)), ((v_x), (v_x + dv_x))$$

ولنعتبر منطقة ضيقة محددة بمستويين كبيرين موازيين للمستوى $(v_y - v_z)$ وتبعد مسافة

(v_x) عنها واتساعها (dv_x) . بهذا يكون جميع الجزيئات التى تنتهى متجهات سرعاتها

داخل هذه المنطقة سوف تكون مركبات سرعاتها السينية محددة بين $((v_x), (v_x + dv_x))$



شكل (٢-٢): عدد الجزيئات dN_{vx} في المدى $((v_x), (v_x + dv_x))$.

جزيئات الغاز بصورة عشوائية تماماً تكون المركبة السينية لسرعته محددة بالمدى $((v_x), (v_x + dv_x))$.

وبما أن جميع الاتجاهات متساوية الاحتمالية فإن نسبتي أعداد الجزيئات التي مركبات سرعاتها بين $((v_y), (v_y + dv_y))$ وبين $((v_z), (v_z + dv_z))$ عبارة عن :

$$dN_{vy}/N = f(v_y) dv_y \quad (2-2)$$

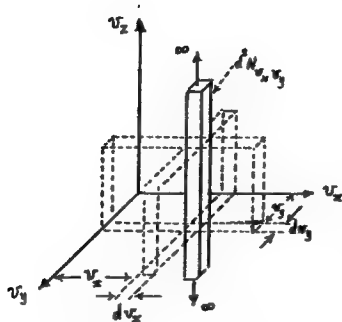
$$dN_{vz}/N = f(v_z) dv_z \quad (2-3)$$

على التوالي . بمعنى أن التوزيع الخاص بكل مركبة للسورة مستقل عن المركبتين الأخرتين . ولكن يلاحظ مايلي : ولو أن العدد (dN_{vx}) له سرعات مركباتها (v_x) تقع في المدى $((v_x), (v_x + dv_x))$ إلا أن نسبة منها فقط لها سرعات تقع مركباتها (v_y) في المدى $((v_y), (v_y + dv_y))$ ولنرمز لهذه النسبة بالرمز $(d^2N_{vx}v_y / dN_{vx})$ حيث تعني

فإذا كان عدد هذه النقاط (dN_{vx}) فإن النسبة (dN_{vx}/N) تكون عبارة عن دالة المركبة (v_x) كما أنها تعتمد على الفرق (dv_x) بين موضعى المستويين . ويمكننا إذاً التعبير عنها كما يلي :

$$dN_{vx}/N = f(v_x) dv_x \quad (2-1)$$

حيث تسمى $f(v_x)$ دالة التوزيع للمركبة السينية للسرعة وتعتمد على (v_x) دون غيرها من المركبتين الأخرتين . وبالطبع هذه النسبة في معادلة (2-1) تمثل أيضاً احتمالية أن أى جزيء يتم اختياره من



شكل (٢-٣): العدد $(d^2 N v_x v_y)$ الذى تقع المركبة (v_y) من سرعته فى المدى $((v_y), (v_y + dv_y))$ المستخلصة من عدد الجزيئات $(dN v_x)$ المُحددة المُركبة السينية (v_x) من سرعته فى المدى $((v_x), (v_x + dv_x))$.

$(d^2 N v_x v_y)$ عدد الجزيئات التى تقع المركبتين $(v_x), (v_y)$ من سرعاتها فى المدى $((v_y), (v_y + dv_y))$ ، كما انها تمثل حداً من الرتبة الثانية . وتساوى عدد النقط داخل اللقائم العمودى الموازى للمحور (v_z) والذى يبعد مسافة (v_x) عن المحور (v_x) ومسافة (v_y) عن المحور (v_y) ومساحة مقطعه $(dv_x \cdot dv_y)$ ويمتد بين $(v_z = \pm \infty)$ وبما أن عدد الجزيئات كبير جداً ولا يوجد تضليل بينها لأى اتجاه معين دون الآخرين فذلك يعنى أن النسب $(dN v_x / N)$ ، $(dN v_y / N)$ من الرتبة الأولى وكذلك النسب $(dN v_x v_y / dN v_x)$.. من الرتبة الثانية - جميعها يساوى بعضها البعض عبر الغاز كله .

وعلى ذلك فإى عنصر حجم من الغاز يحتوى على عينة من سرعات الجزيئات تمثل بقية حجم الغاز وهذا يعنى :

$$\frac{d^2 N_{v_x v_y}}{d N_{v_x}} = \frac{d N_{v_x}}{N} \quad (2-4)$$

ولكن من معادلتى (2-1), (2-2) رأينا أن :

$$dN_{v_x} = N \cdot f(v_x) \cdot dv_x, \quad dN_{v_y} = N \cdot f(v_y) \cdot dv_y$$

$$\therefore d^2 N_{v_x v_y} = N \cdot f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot dv_x \cdot dv_y \quad (2-5)$$

وَمُكِنَّا أَيْضًا أَنْ نَطْبِقَ هَذِهِ الطَّرِيقَةَ لِتَشْمَلِ اتِّجَاهَ (v_z) . فَإِذَا رَمَزْنَا لِعَدَدِ الْجُزْئِيَّاتِ الَّتِي تَقَعُ مَرَكَّبَاتِ سُرْعَاتِهَا فِي الْمَدَى

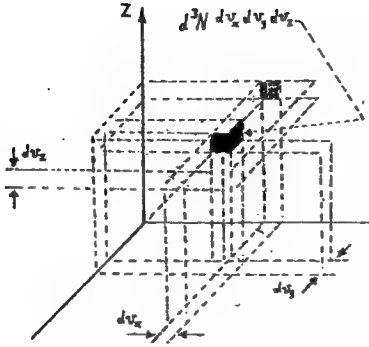
$$((v_z), (v_z + dv_z)), ((v_y), (v_y + dv_y)), ((v_x), (v_x + dv_x))$$

بِالرَّمْزِ $(d^3 N_{v_x v_y v_z})$ نَجِدُ أَنَّ :

$$d^3 N_{v_x v_y v_z} = N \cdot f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) \cdot dv_x dv_y dv_z \quad (2-6)$$

وَهَذَا الْعَدَدُ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي شَكْلِ (٢-٤) يَحْتَوِيهِ مَتَوَازِي الْمُسْتَطِيلَاتِ ذَوِ الْأُبْعَادِ (dv_z, dv_y, dv_x) وَالْكَثَافَةِ الْعَدَدِيَّةِ الْمُقَابِلَةِ لَهُ إِذَا تَسَاوَى حَاصِلُ قِسْمَتِهِ عَلَى الْحِجْمِ $(dv_x dv_y dv_z)$ وَبِالتَّعْبِيرِ عَنْهَا بِالصُّورَةِ $\rho(v_x, v_y, v_z)$ إِذَا :

$$\begin{aligned} \rho(v_x, v_y, v_z) &= \frac{d^3 N_{v_x v_y v_z}}{(dv_x dv_y dv_z)} \\ &= N \cdot f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) \quad (2-7) \end{aligned}$$



شكل (٢-٤): رسم يوضح عنصر حجم
من حيز السرعة (dv_x, dv_y, dv_z)
وعدد الجزيئات داخله $d^3 N v_x v_y v_z$.

وبما ان الكثافة العددية تتصف
بأنها دالة متصلة للحجم في حيز السرعة
فإن تفاضلية الكثافة هذه يمكننا إذا كتابتها
على الصورة التالية :

$$dp = (\partial p / \partial v_x) dv_x + (\partial p / \partial v_y) dv_y + (\partial p / \partial v_z) dv_z \quad (2-8)$$

وفي نفس الوقت هذه الكثافة
منتظمة نتيجة العدد الهائل لجزيئات
الغاز وهذا يعنى ان التغير (dp) يساوى
صفرًا بصرف النظر عن موضع
العنصر الحجمى (dv_x, dv_y, dv_z) الذى
نتدارسه كجزء من القشرة الكرية التى
نصف قطرها v كما أشرنا فى شكل (٢-١) حيث

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

إذا باجراء التفاضل الموضح فى معادلة (2-8) نحصل على :

$$\begin{aligned}
d\rho = 0 = N \cdot \frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x} \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) dv_x \\
+ N \cdot \frac{\partial f(v_y)}{\partial v_y} \cdot f(v_x) \cdot f(v_z) dv_y \\
+ N \cdot \frac{\partial f(v_z)}{\partial v_z} \cdot f(v_x) \cdot f(v_y) dv_z \quad (2-9)
\end{aligned}$$

ويُقسم كل جانب من جانبي معادلة (2-9) على $N(f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z))$ فنحصل على مايلي :

$$\frac{1}{f(v_x)} \cdot \frac{df(v_x)}{dv_x} \cdot dv_x + \frac{1}{f(v_y)} \cdot \frac{df(v_y)}{dv_y} \cdot dv_y + \frac{1}{f(v_z)} \cdot \frac{df(v_z)}{dv_z} \cdot dv_z = 0 \quad (2-10)$$

ولكن بإجراء التفاضل على : $v^2 = \text{ثابت} = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ نلاحظ أن :

$$v_x \cdot dv_x + v_y \cdot dv_y + v_z \cdot dv_z = 0 \quad (2.11)$$

وللحصول على حل لمعادلة (2-10) والذي يحقق الشرط الموضح في معادلة (2-11) يمكن تطبيق طريقة 'لَاغْرَانْج' الخاصة بمعاملات الضرب الغير محددة . مع ملاحظة أن لدينا ثلاث كميات غير معلومة في معادلة (2-10) بينما لدينا معادلتين

Lagrange'

فقط . وتبعاً لطريقة لأجرائنا هذه يتم ضرب كل جانب من معادلة (2-11) في معامل غير معلوم (في المعتاد يُرمز له بالرمز λ) :

$$\lambda v_x dv_x + \lambda v_y dv_y + \lambda v_z dv_z = 0 \quad (2-12)$$

ثم باضافة المعادلة الناتجة (2-12) الى معادلة (2-10) نجد أن :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x} + \lambda v_x \right) dv_x + \\ & \left(\frac{1}{f(v_y)} \frac{df(v_y)}{dv_y} + \lambda v_y \right) dv_y + \\ & \left(\frac{1}{f(v_z)} \frac{df(v_z)}{dv_z} + \lambda v_z \right) dv_z = 0 \end{aligned} \quad (2-13)$$

وحيث أنه يمكن إعتبار كل مركبة من مركبات السرعة (v_z, v_y, v_x) أنها متغير مستقل . فهذا يعنى في معادلة (2-13) أن كل من معاملات $(dv_z), (dv_y), (dv_x)$ يساوى صفراً . أى أن :

$$\left. \begin{aligned} & \frac{df(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x dv_x = 0 \\ & \frac{df(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y dv_y = 0 \\ & \frac{df(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z dv_z = 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-14)$$

وبإجراء التكامل المباشر على معادلة (2-14) نحصل على :

$$\begin{aligned}\ln f(v_x) + \frac{1}{2} \lambda v_x^2 &= \alpha_1 \\ \ln f(v_y) + \frac{1}{2} \lambda v_y^2 &= \alpha_2 \\ \ln f(v_z) + \frac{1}{2} \lambda v_z^2 &= \alpha_3\end{aligned}\quad (2-15)$$

ومن التماثل التام لهذه المعادلات (2-15) ومع تذكرنا أنه ليس هناك أى تفضيل بين المركبات (v_x) , (v_y) , (v_z) إذا ثابِت التكامل (α_1) , (α_2) , (α_3) تُستبدل بثابت مشترك (α) . وإذا ما تذكرنا أن لو غارِيتَم أى عدد هو الأس الذى يرفع اليه الأساس لينتج العدد فان معادلات (2-15) يمكننا كتابتها فى الصورة التالية :

$$\left. \begin{aligned}f(v_x) &= \alpha e^{-\frac{\lambda v_x^2}{2}} \\ f(v_y) &= \alpha e^{-\frac{\lambda v_y^2}{2}} \\ f(v_z) &= \alpha e^{-\frac{\lambda v_z^2}{2}}\end{aligned} \right\} \rightarrow (2-16)$$

وبالتعويض عن هذه الدوال الثلاثة فى معادلة (2-7) نحصل على التعبير الخاص بالكثافة العددية للجزيئات

$$\begin{aligned}\rho(v) &= N \cdot (\alpha e^{-\frac{\lambda v_x^2}{2}}) \cdot (\alpha e^{-\frac{\lambda v_y^2}{2}}) \cdot (\alpha e^{-\frac{\lambda v_z^2}{2}}) \\ &= N \alpha^3 e^{-\frac{\lambda v^2}{2}} = N \alpha^3 e^{-\beta^2 v^2}\end{aligned}\quad (2-17)$$

حيث $\beta^2 \equiv \lambda/2$

وهذه هي معادلة ماكسويل الخاصة بدالة توزيع السرعات على الجزيئات ويلاحظ أنها دالة لقيمة السرعة وليست دالة لاتجاهات السرعة حيث تم الحصول عليها بفرض أن الغاز متجانس . ولكن علينا الآن التعرف على كل من " الثابتين " (α) , (β) :

بمراجعة شكل (١-٢) سوف يتبين لنا أن :

$$dN_v = (4 \pi v^2 dv) \cdot (\rho)$$

$$\therefore dN_v = (4 \pi v^2 dv) \cdot (N \alpha^3 e^{-\beta^2 v^2})$$

$$\therefore dN_v = 4 \pi N \alpha^3 v^2 e^{-\beta^2 v^2} dv \quad (2-18)$$

وبإجراء التكامل على معادلة (2-18) بين $(v=0)$, $(v = \infty)$ يكون الناتج مساويا للعدد الكلى لجزيئات الغاز (N) كما يلي :

$$N = \int dN_v = 4\pi N \alpha^3 \int_0^{\infty} v^2 e^{-\beta^2 v^2} dv \quad (2-19)$$

وإذا رمزنا للكمية $(\beta^2 v^2)$ بالرمز (ξ)

$$\therefore v^2 = \frac{\xi}{\beta^2} \quad , \quad v = \frac{\sqrt{\xi}}{\beta}$$

$$, \quad 2 v dv = \frac{d\xi}{\beta^2} \quad , \quad dv = \frac{d\xi}{2\beta\sqrt{\xi}}$$

$$\begin{aligned}
N &= \int_0^{\infty} 4\pi N \alpha^3 \left(\frac{\xi}{\beta^2}\right) e^{-\xi} \frac{d\xi}{2\beta\sqrt{\xi}} \\
&= \frac{2\pi N \alpha^3}{\beta^2} \int_0^{\infty} \frac{1}{2} e^{-\xi} d\xi \\
&= \frac{2\pi N \alpha^3}{\beta^3} \int_0^{\infty} \xi^{\frac{3}{2}-1} e^{-\xi} d\xi \\
N &= \frac{2\pi N \alpha^3}{\beta^3} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \quad (2-20)
\end{aligned}$$

حيث عوضنا بدالة جَامَا ($\Gamma(3/2)$) عن المقابل لها وهو التكامل :

$$\int_0^{\infty} \xi^{\frac{3}{2}-1} e^{-\xi} d\xi$$

وفى جدول (٢-١) نلخص بعض القيم لهذه الدالة . ومن هذا الجدول نجد أن الدالة ($\Gamma(3/2)$) تساوى ($\sqrt{\pi}/2$)

جدول (٢-١)

n	½	1	3/2	2	5/2	3	7/2	4
Γ(n)	√π	1	√π/2	1	3/4√π	2	(15/8)√π	6

$$\therefore N = \frac{2\pi N \alpha^3}{\beta^3} \cdot \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right)$$

$$\therefore \alpha = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \quad (2-21)$$

وعلىنا الآن تعيين β حتى نستطيع التعويض عنهما (α و β) في جميع المعادلات التي تهمننا .

لهذا الغرض نستخدم من العلاقة الخاصة بالطاقة الداخلية (U) للغاز المثالي وهي تساوي مجموع طاقات الحركة الانتقالية لجزيئات الغاز (N) :

$$U = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2}mv^2\right) \cdot dN_v \quad (2-22)$$

$$\therefore U = \frac{2mN\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\beta^2 v^2} dv$$

ومرة أخرى بوضع ($\xi = \beta^2 v^2$)

$$\begin{aligned}
\therefore U &= \frac{2mN\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left(\frac{\xi}{\beta^2}\right)^2 \cdot e^{-\xi} \cdot \frac{d\xi}{2\beta\sqrt{\xi}} \\
&= \frac{mN}{\sqrt{\pi}\beta^2} \int_0^{\infty} \xi^{\frac{5}{2}-1} e^{-\xi} d\xi \\
&= \frac{mN}{\sqrt{\pi}\beta^2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{mN}{\sqrt{\pi}\beta^2} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{4} = \frac{3mN}{4\beta^2} \quad (2-23)
\end{aligned}$$

ولكننا درسنا قبل ذلك أن الطاقة الداخلية (U) للغاز المثالي عبارة عن —
 إننا (U = (3/2) NkT)

$$\begin{aligned}
\frac{3}{2} NkT &= \frac{3mN}{4\beta^2} \\
\therefore \beta &= \sqrt{\frac{m}{2kT}} \quad (2-24)
\end{aligned}$$

وبالتالى — بما أن $(\alpha = \beta / \sqrt{\pi})$:

$$\alpha = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \quad (2-25)$$

وبالتعويض من هاتين المعادلتين (2-24), (2-25) فى معادلة (2-18) :

$$\frac{dN_v}{dv} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (2-26)$$

أى أن :

$$dN_v = N \cdot \left(\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = N f(v) \cdot dv \quad (2-27)$$

بينما تعطينا معادلات (2-1) و (2-2) و (2-3) بمعادلة (2-16)

المعادلات التالية :

$$\left. \begin{aligned} dN_{v_x} &= N f(v_x) \cdot dv_x = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot dv_x \\ dN_{v_y} &= N f(v_y) \cdot dv_y = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \cdot dv_y \\ dN_{v_z} &= N f(v_z) \cdot dv_z = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \cdot dv_z \end{aligned} \right\} \rightarrow (2-29)$$

وفى هذه المعادلات (2-28), (2-29) تسمى الدوال (f(v)) ، (f(v_x)) ، (f(v_y)) ، (f(v_z)) بدوال ماكسويل أو دوال ماكسويل - بولترمان لتوزيع السرعات . والفرق بين (f(v)) والدوال الأخرى هو أن (f(v)) تعطينا توزيع الجزيئات حسب القيم المطلقة للسرعات بصرف النظر عن الاتجاهات بمعنى أنه إذا كان لدينا عينة معينة من غاز درجة حرارته (T) وتشتمل على عدد كلى (N) من الجزيئات فإن (dN_v) تكون عبارة عن عدد الجزيئات فى هذه العينة المحدد سرعاتها فى المدى (v) و (v + dv)

بصرف النظر عن الاتجاهات . ويلاحظ ان هذه الدالة ($f(v)$) كَوْنُهَا تساوى المقسِّدار $(dN_v/dv) / N$) فهي عبارة عن العدد النسبى للجزيئات (dN_v/N) التى تتحرك بسرعات محددة فى مدى (dv) قدره واحد صحيح ويقع حول قيمة السرعة (v) . وتُعطى قيمة ($f(v)$) بالعلاقة التالية :

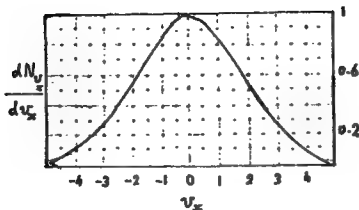
$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (2-30)$$

لذلك يمكن اعتبار هذه الدالة ($f(v)$) انها عبارة عن الاحتمالية الخاصة بالسرعة (v) إذ أنها أيضا تتميز بالخاصية التالية :

$$\int_0^{\infty} f(v).dv = \int_0^{\infty} \frac{1}{N} \left(\frac{dN_v}{dv} \right).dv = 1 \quad (2-31)$$

هذا بالنسبة للدالة ($f(v)$) . أما الدوال الأخرى لماكسويل ($f(v_x)$), ($f(v_y)$), ($f(v_z)$) فإن كلا منها يعطينا توزيع الجزيئات حسب مُركبة واحدة من مُركبات السرعة (v) الثلاثة (v_x), (v_y), (v_z) . ويلاحظ فى معادلات (2-29) عدم وجود (v^2) فى الجانب الأيمن لأى منها كما هو الحال فى معادلة (2-28) التى تعطينا (dN_v) . وبالطبع (dN_{v_x}) - على سبيل المثال - تعطينا عدد الجزيئات المحددة المركبة السينية لسرعاتها فى المدى (v_x), ($v_x + dv_x$) . وسوف يتضح الفرق ايضا بين ($f(v_x)$) - على سبيل المثال - ايضا- وبين ($f(v)$) فى شكل (٢-٥) و (٢-٦) فأول ما يلاحظ بالنسبة لمنحنى الدالة (dN_{v_x}/dv_x) أنه يتميز بتمائل حول المحور الرأسى المقام عند ($v_x = 0$) ويصل عندها إلى قيمة قصوى تساوى

$$\left(N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \right)$$



كما يلاحظ أن مساحة شريط ضيق بين قيمتين (v_x) و $(v_x + dv_x)$ عبارة عن عدد الجزيئات (dN_{v_x}) التي تقع قيم المركبة السينية لسرعتها في المدى (v_x) ، $(v_x + dv_x)$. وعلى ذلك تكون المساحة الكلية تحت المنحنى بأكمله عبارة عن العدد الكلي للجزيئات في عينة الغاز التي نتحدث عنها .

شكل (٢-٥): دالة ماكسويل لتوزيع المركبة السينية للسرعة على جزيئات عينة من غاز ما .

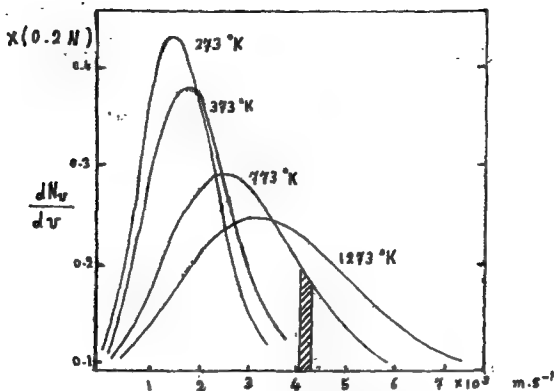
أما شكل (٢-٦) فيشتمل على أربع منحنيات للدالة (dN_v/dv) لعينة

من غاز الهيدروجين (الوزن الجزيئي الكيلوجرامى يساوى ٢,٠٠ كجم) عند درجات الحرارة التالية :

$$(T_1 = 273 \text{ }^\circ\text{K}, T_2 = 373 \text{ }^\circ\text{K}, T_3 = 773 \text{ }^\circ\text{K}, T_4 = 1273 \text{ }^\circ\text{K})$$

ويلاحظ فيها مايلي :

- لا تشتمل على التماثل الموجود بشكل (٢-٥) .
- المساحة بين المنحنى وبين محور (v) الأفقى يساوى عدديا العدد الكلي للجزيئات (N) ولذلك الاربع مساحات الموجودة تحت المنحنيات الاربعة متساوية .
- بارتفاع درجة حرارة عينة الغاز يزيد اتساع مدى السرعات التي تتخذها الجزيئات (N)



شكل (٦-٢): دالة ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب السرعات المطلقة لعينة من غاز الأيدروجين عند أربع درجات حرارة مختلفة .

- بارتفاع درجة حرارة عينة الغاز تَراح النهاية العظمى للمنحنى فى اتجاه الموعات الأكبر فى حين أن القيمة المطلقة لهذه النهاية العظمى تنقص وهى تقابل السرعة ذات الاحتمالية الأكبر^١ أى السرعة التى يتحرك بها أكبر عدد من الجزيئات ولنرمز لها بالرمز (v_{mp}) .

ومن هذا المعنى للسرعة (v_{mp}) يمكن الحصول على تعبير رياضى خاص بها وذلك بأن نُجرى عملية التفاضل على (dN_v/dv) بالنسبة للسرعة (v) ثم مساواة الناتج بالصفر . كما يلى :

$$\frac{dN_v}{dv} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (2-26)$$

$$\frac{d}{dv} \left[\frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] = 0$$

$$v^2 \left[e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(-\frac{m \cdot 2v}{2kT} \right) + 2v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] = 0$$

وذلك عندما تكون $v_{mp} = v$

$$v_{mp}^2 = \frac{2kT}{m} \quad , \quad \therefore v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2-32)$$

بجانب هذه السرعة (v_{mp}) تتميز أى عينة من الغاز بسرعتين مختلفتين الأولى سبق ذكرها أثناء دراستنا لمعادلة ضغط الغاز المثالى وهى (\bar{v}^2) متوسط مربع السرعات والأخرى السرعة المتوسطة (\bar{v}) وفيما يلى نمستنتج التعبير الخاص بكل :

متوسط سرعة الجزيئات (\bar{v}) :

$$\therefore \bar{v} = \frac{\sum v_i}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v dN_v}{N} \quad (2-33)$$

$$\begin{aligned}\therefore \bar{v} &= \int_0^{\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv\end{aligned}$$

وإذا وضعنا (ξ) بدلا من ($mv^2/2kT$)

$$\therefore d\xi = \sqrt{\frac{2m}{kT}} \cdot \xi^{1/2} dv$$

$$\begin{aligned}\therefore \bar{v} &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{\infty} \left(\frac{2\xi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\xi} \sqrt{\frac{kT}{2m}} \cdot \frac{d\xi}{\sqrt{\xi}} \\ &= 2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \int_0^{\infty} \xi^{2-1} \cdot e^{-\xi} d\xi \\ &= 2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \Gamma(2) = 2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \cdot (1)\end{aligned}$$

ونلك بالتعويض عن ($\Gamma(2)$) من جدول (١-٢)

$$\therefore v = v_{avg} = \text{السرعة المتوسطة} = \sqrt{8kT/\pi m} \quad (2-34)$$

متوسط مربع سرعة الجزيئات $:(v_{rms})^2 \equiv (\overline{v^2})$:

$$\therefore \overline{v^2} = \frac{\sum v_i^2}{N} = \frac{\int_0^\infty v^2 \cdot dN_v}{N} \quad (2-35)$$

$$\begin{aligned} \therefore \overline{v^2} &= \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 \cdot (4N\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv) \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \end{aligned}$$

ومرة أخرى بوضع $[\xi = (m/2kT) v^2]$

$$\begin{aligned} \therefore d\xi &= \sqrt{\frac{2m}{kT}} \xi^{1/2} dv \\ \therefore \overline{v^2} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{4k^2 T^2}{m^2} e^{-\xi} \xi^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{kT}{2m}} d\xi \\ &= \frac{4kT}{m\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{4kT}{m\sqrt{\pi}} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \\ \therefore \overline{v^2} &= (v_{rms})^2 = \frac{3kT}{m} \end{aligned}$$

$$\therefore \overline{v} = v_{rms} = \sqrt{3kT/m} = \text{جذر متوسط مربع السرعات الجزيئية} \quad (2-36)$$

مثال (٢-١) :

لكل منحنى في شكل (٢-١) احسب v_{rms} , \overline{v} , v_{mp}

الحل :

$$v_{mp} = \sqrt{2 kT/m} \quad \text{بالتعويض المباشر فى المعادلات :}$$

$$\bar{v} = \sqrt{8 kT / \pi m} , \quad v_{rms} = \sqrt{3 kT / m}$$

تنتج القيم الموضحة فى جدول (٢-٢)

1273	773	373	273	درجة الحرارة (T)
3.32×10^3	2.58×10^3	1.79×10^3	1.53×10^3	سرعة الاحتمالية القصوى (m/s) (v_{mp})
3.74×10^3	2.92×10^3	2.02×10^3	1.73×10^3	متوسط السرعات الجزيئية (m/s) (\bar{v})
4.06×10^3	3.16×10^3	2.19×10^3	1.88×10^3	جذر متوسط مربع السرعات الجزيئية (m/s) (v_{rms})

مثال (٢-٢) :

عينة من غاز الايدروجين تشتمل على عدد كلى من الجزيئات (N) يساوى 10^{16} جزيئ . فإذا كانت درجة حرارة الغاز ($373^\circ K$) . احسب عدد الجزيئات التى سرعاتها بين القيمتين (v_{mp}), (\bar{v}) وكذلك التى بين (\bar{v}) , (v_{rms}) .

الحل :

علينا ان نستنتج فى بداية الحل علاقة رياضية خاصة بعدد الجزيئات ($N_{0 \rightarrow v}$) التى سرعاتها تغطى المدى من ($v=0$) الى ($v=v$) . ثم بعد ذلك يتم تطبيق مثل هذه

العلاقة المُستنتجة لكل من $(v = v_{rms})$, $(v = \bar{v})$, $(v = v_{mp})$ وبهذا يمكن حساب الاعداد المطلوبة .

للحصول على عدد الجزيئات التى سرعاتها تغطى المدى من $(v = 0)$ الى المدى $(v = v)$ نلاحظ ان هذا العدد عبارة عن :

$$(N_{0 \rightarrow v}) = \int_0^v dN_v = \int_0^v \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

وبوضع $\left(\eta = \sqrt{m/2kT} \cdot v \right)$ وإذن $(dv = (v.d\eta) / \eta)$ نحصل على :

$$\begin{aligned} (N_{0 \rightarrow v}) &= \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^v \frac{\eta^3}{v^3} \cdot v^2 e^{-\eta^2} \cdot \frac{v d\eta}{\eta} \\ &= \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^v \eta^2 e^{-\eta^2} d\eta = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^v \eta^2 \left(-\frac{de^{-\eta^2}}{2\eta} \right) \\ &= -\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \int_0^v \eta de^{-\eta^2} \\ &= -\frac{2N}{\sqrt{\pi}} (\eta \cdot e^{-\eta^2} - \int_0^v e^{-\eta^2} d\eta) \\ &= N \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^v e^{-\eta^2} d\eta - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \eta e^{-\eta^2} \right) \\ &= N \left(\text{erf}(\eta) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \eta e^{-\eta^2} \right) \quad (2-37) \end{aligned}$$

حيث (erf (η)) هي دالة الخطأ وفيما يلي بعض القيم لها، والمقصود بدالة الخطأ التعبير الرياضي التالي :

$$\text{erf}(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta^2} d\eta \quad (2-38)$$

جدول (٢-٣)

دالة الخطأ erf (η)	η	دالة الخطأ erf (η)	η	دالة الخطأ erf (η)	η
0.9953	2.0	5.8427	1.0	0	0
0.9981	2.2	0.9103	1.2	0.2227	0.2
0.9993	2.4	0.9523	1.4	0.4284	0.4
0.9998	2.6	0.9763	1.6	0.6039	0.6
0.9999	2.8	0.9891	1.8	0.7421	0.8

وفي المثال الحالي لدينا :

$$\eta = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \cdot v = \frac{v}{v_{mp}}$$

$$\begin{aligned} , \quad v = v_1 = v_{mp} , \quad \therefore \eta_1 = 1 , \quad \therefore \text{erf}(1) &= 0.8427 \\ , \quad v = v_2 = \bar{v} , \quad \therefore \eta_2 = 1.128 , \quad \therefore \text{erf}(1.128) &= 0.8924 \\ , \quad v = v_3 = v_{rms} , \quad \therefore \eta_3 = 1.224 , \quad \therefore \text{erf}(1.224) &= 0.9154 \end{aligned}$$

$$\therefore (N_{0 \rightarrow v_{mp}}) = N(\operatorname{erf}(\eta_1) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}(\eta_1)e^{-\eta_1^2}) = 0.397N$$

$$, \quad (N_{0 \rightarrow \bar{v}}) = N(\operatorname{erf}(\eta_2) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}(\eta_2)e^{-\eta_2^2}) = 0.439N$$

$$, \quad (N_{0 \rightarrow v_{rms}}) = N(\operatorname{erf}(\eta_3) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}(\eta_3)e^{-\eta_3^2}) = 0.466N$$

إذا بين السرعة (v_{mp}) والسرعة (\bar{v}) عدد الجزيئات يساوى $((0.439 - 0.397) N)$
وبين السرعة (\bar{v}) والسرعة (v_{rms}) عدد الجزيئات يساوى $((0.464 - 0.439) N)$
حيث $(N = 10^{16})$.

وهذا يعنى ان عدد جزيئات الغاز المعطى فى المثال وسرعاتها يــــــن
(v_{mp}), (\bar{v}) يساوى $(4.2 \times 10^{14}$ جزيئا).
والمعد بين (\bar{v}), (v_{rms}) يساوى $(2.5 \times 10^{14}$ جزيئا).

مثال (٢-٣) :

استنتج للغاز المثالى تعبيراً لدالة ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب الطاقات
($f(E)$) مستخدماً دالة ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب السرعات ($f(v)$).

الحل :

فى حيز الاحداثيات ليكن عدد الجزيئات التى تتراوح طاقاتها الحركية بين (E) و
($E + dE$) هو (dN_E).

وبما أن :

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{2}mv^2, & dE &= \sqrt{2mE} \cdot dv \\
 f(v) &= \frac{dN_v}{dv} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{4kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \\
 f(E) &= \frac{dN_E}{dE/\sqrt{2mE}} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{4kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2E}{m}\right) \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \\
 &= \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{E}}{(kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2-39)
 \end{aligned}$$

وهي دالة ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب الطاقات .

البرهان التجريبي على صحة قانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب السرعات :

ولو أن الشواهد التجريبية أثبتت بأسلوب غير مباشر صحة قانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب السرعات (مثل دراسات الأطياف الكهرومغناطيسية وتأثير دوبرلر^١ وتأثير موشباور واشعاعات الليزر ... الخ) إلا أن البرهان المباشر على صحة هذا القانون كانت مطلباً علمياً نظراً لأن قانون ماكسويل مبنى أساساً على فرض أن مركبات السرعة (v_x, v_y, v_z) كل منها مستقل عن الآخر وهذا الافتراض محتاج إما يُبرره . من هذه المحاولات التجريبية التالية :

^١ Doppler

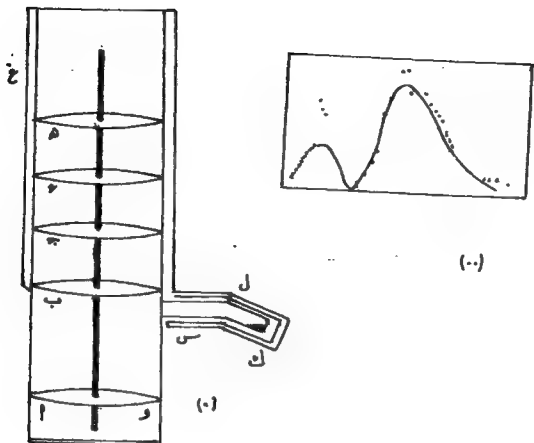
تجربة إيزنبرج^١:

تعتبر هذه التجربة أول أسلوب مباشر وناجح لاثبات صحة قانون ماكسويل .
لتوزيع الجزيئات حسب السرعات . وفيها يستخدم جهاز تعتمد فكرة تشغيله على السماح للجزيئ باختراق فتحة في قرص لتصل خلال فتحة في قرص آخر الى هدف مهيأ للكشف عن هذا الجزيئ بطريقة قياس الشدة الضوئية .

وموضح في شكل (٢-٧) تبسيط لتركيب الجهاز المستخدم فى هذه التجربة ويتكون من انبوبة زجاجية كبيرة مفرغة من الهواء (بحيث يكون متوسط المسار الحر λ) لجزيئات بخار الكاديوم المستخدم فى التجربة اكبر عدة مرات من طول الانبوبة - راجع صفحة (٧٤) ومركب داخلها مجموعة من الاقراص المعدنية ويشتمل كل منها على فتحات شقية ممتدة من مركز القرص الى حافته (بكل قرص مائة من هذه الشقوق).
وجميع تلك الاقراص مثبتة خلال مراكزها فى عمود معدنى مشترك يدور حوالى ١٢٠ لفة فى الثانية الواحدة بواسطة موتور خاص وينقل هذه الحركة الدائرية الى الاقراص المعدنية وتعمل هذه المجموعة عن طريق هذا الاسلوب عمل "مرشح للسرعات الجزيئية" على نمط يشبه فكرة تجربة فيزو الشهيرة لتعيين سرعة الضوء (وتطبق نفس الفكرة لالآن لتعيين سرعات الاشعاعات النيوترونية فى المفاعلات النووية) .

وعلى احد جوانب الانبوبة ومتصل بتجويفها عن طريق فتحة جانبية انبوبة الومنيوم تحتوى على مادة الكاديوم التى يتم تبخيرها تدريجيا اثناء اجراء التجربة وذلك عن طريق تسخينها بتيار كهربى مناسب . ويمكن أن نيسط مفهوم عمل مرشح السرعات بأن نفترض بداية ان الانبوبة تشتمل على قرصين فقط (ب ، هـ) - أول قرص وآخر قرص فى شكل(٢-٧) - وأن بكل منهما شق واحد فقط بدلا من المائة فتحة المشار اليها:

^١Elderberg



- (٠) و أ = دولر
 ب، ج، د = اقراص دائرية لكل منها مائة شق من حافته الى مركزه
 غ = غلاف من الهواء السائل
 ك = مادة الكاديوم
 ل = انبوبة من الالومنيوم
 س = سخان كهربى
 (٠٠) نقاط المشاهدات التجريبية موزعة بالنسبة للمنحنى النظرى لتوزيع ماكسويل
 لسرعات جزيئات بخار الكاديوم .
 شكل (٧-٢)

عندما تكون سرعة كل من هاذين القرصين بطينة للغاية يحدث ترسيب لبخار الكادميوم يُسجل خطأً على الهدف الزجاجي يُستخدم كمرجع للقياس فيما بعد . وهذا الهدف يتم طوال التجربة تبريده بواسطة هواء سائل .

وعند زيادة السرعة الزاوية لهاذين القرصين فإن القرص العلوى (هـ) يتحرك مسافة دائرية معينة خلال فترة تغطية جزئ بخار الكادميوم المسافة (ب هـ) بين القرصين . ونتيجة لذلك يتم ترسب البخار على الهدف الزجاجي ومنتشرا عليه حيث تقابل الترسيمات الأقرب الى الخط المرجعي (الخط المقابل لآزاحة لاثني) الجزيئات الاسرع . وبفحص الهدف الزجاجي بواسطة مقياس للشدة الضوئية يتم تعيين العدد النسبي لجزيئات البخار التي تتصف بسرعة معينة لحظة خروجها من فرن التبخير .

ولاختزال زمن إجراء التجربة يُستخدم إلديريج اقراصا عديدة بدلا من اثنين فقط . ويكل قرص مائة فتحة شقيه كما اشير قبل ذلك في البداية . ويتم ضبط هذه الشقوق قبل إجراء التجربة بحيث تكون على امتداد خطوط طولية واحدة موازية لمحور دورانها .

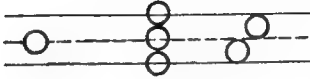
ويتضح في شكل (٢-٧) التوافق الجيد بين النتائج التجريبية والحسابات المدية على قانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات تبع السرعات .

متوسط المسار الحر لجزيئ الغاز بين جزيئته : (١).

يعرف متوسط المسار بأنه المسافة المتوسطة التي يتحركها جزيئ الغاز بين تصادمين متتالين . وهي من الكميات الفيزيائية المرتبطة بخصائص أساسية متعددة للغاز مثل معامل التوصيل الحرارى ومعامل اللزوجة وغيرهما .

من ضمن الفروض الاساسية التي

درسناها بالنسبة للنظرية الجزيئية للغازات ان الجزيئات لا تتفاعل مع بعضها إلا لحظة تصادم إحداها مع الآخر وهذا يعنى أنه بين التصادمين يتحرك الجزيء فى خط مستقيم وكما هو موضح بشكل (٨-٢) يتم التصادم بين جزيئين لحظة كون المسافة بين مركزيهما تساوى قطر الجزيء (σ).



شكل (٨-٢)

وحيث أن متوسط سرعة الجزيئات (\bar{v}) اذا المسافة التي يغطيها جزيء ما يتحركه خلال فترة زمنية (t) عبارة عن ($\bar{v}.t$). وتكون عدد التصادمات التي تحدث لهذا الجزيء تساوى عدد الجزيئات التي تتواجد مراكزها داخل اسطوانة نصف قطرها (σ) وطولها يساوى المسافة الكلية ($\bar{v}.t$) أى ان هذا العدد يساوى $[(n).(\pi\sigma^2 . \bar{v}t)]$ حيث (n) الكثافة العددية للجزيئات. وعلى ذلك بقسمة المسافة الكلية ($\bar{v}.t$) التي تحركها الجزيء على عدد التصادمات التي حدثت له خلال تغطيته لهذه المسافة تعطينا (λ) متوسط المسار الحر . أى أن :

$$\lambda = 1/(\pi\sigma^2 n) = \text{متوسط المسار الحر للجزيء} \quad (2-40)$$

ملحوظة :

بأخذ قانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب سرعاتها في الاعتبار معادلة (2-40) تصبح $(\lambda = 0.707 / \pi \sigma^2 n)$.

إحتمالية التحرك الحر (أى دون أى تصادم) لجزئ خلال مسافة معينة :

فرصة أن يحدث لجزئ ما من جزيئات الغاز تصادم أثناء تحركه مسافة (dL) تتناسب مع $(1/\lambda)$ ومع (dL) ولكنها لا تعتمد على المسافة التي تحركها مسبقا .

ولنرمز لفرصة أن يتحرك الجزيء بعد تصادم ما على الأقل أى مسافة (L) دون تصادم آخر بالرمز $f(L)$. بعد هذه المسافة (L) التي تحركها الجزيء بحرية فإن فرصة أن يحدث له تصادم خلال مسيرته مسافة إضافية (dL) هي (dL/λ) .

أى أن فرصة أن يعبر تلك المسافة الإضافية (dL) دون تصادم هي $(1 - dL/\lambda)$.

إذا فرصة أن يعبر المسافة الكلية $(L + dL)$ دون تصادم - وهي $f(L + dL)$ - عبارة عن حاصل ضرب $(f(L))$ في $(1 - dL/\lambda)$. أى أن :

$$(1 - \frac{dL}{\lambda})f(L) = f(L + dL)$$

$$\therefore f(L) - \frac{dL}{\lambda} f(L) = f(L) + f(dL) = f(L) + \frac{df(L)}{dL} dL$$

$$\therefore -\frac{df(L)}{f(L)} = \frac{dL}{\lambda}$$

$$\therefore f(L) = \text{const.} e^{-L/\lambda} \quad (2-41)$$

$$, \therefore f(L=0) = 1$$

$$\therefore f(L) = e^{-L/\lambda} \quad (2-42)$$

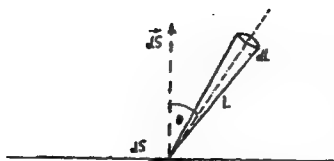
وهذه تعطينا فرصة تحرك جزيء بعد تصادم ما مسافة (L) دون ان يحدث له تصادم آخر .

العدد الكلى لتصادمات جزيئات الغاز مع وحدة المساحة من جدار الوعاء الذى يحتويه :

بما أن السرعة المتوسطة لجزيئات الغاز هي (\bar{v}) فذلك يعنى أن المسافة الكلية التى يتحركها العدد (n) الموجود فى وحدة الحجم خلال الثانية الواحدة عبارة عن $(n \cdot \bar{v})$.

وخلال تحركها هذه المسافة الكلية تحدث تصادمات بين هذه الجزيئات (n) عددها الكلى (n_{coll}) تكون إذاً عبارة عن حاصل قسمة ($n \cdot \bar{v}$) على متوسط المسار الحر (λ) ولكن بما أن كل تصادم يتم بمشاركة جزيئين إذاً علينا القسمة على اثنين . أى أن :

$$\frac{n \cdot \bar{v}}{2\lambda} = \text{فى وحدة الحجم} (n_{coll}) \text{ فى الثانية الواحدة} \quad (2-43)$$



$$\begin{aligned}
 dV &= \text{عنصر حجم من الغاز} \\
 dS &= \text{عنصر مساحة من جدار الوعاء} \\
 L &= \text{مسافة من اتجاه زاوية } (\theta) \text{ من العنصر } (dS) \\
 dL &= \text{عنصر مسافة} \\
 \theta &= \text{الزاوية بين المساحة } (L) \text{ والعمود } (dS) \\
 &\text{شكل (٢ - ٩)}
 \end{aligned}$$

وإذا افترضنا ان هذه النتيجة تنطبق ايضا على الجزيئات التي تتحرك بالقرب من جدار الوعاء الذي يحتوى الغاز فلان اى عنصر (dV) من حجم الغاز $(L^2 \cdot dL)$ $(d\omega)$ كالموضح فى شكل (٢-٩) تحدث داخله خلال الثانية الواحدة عدد من التصادمات $(n_{coll})dV$ عبارة عن حاصل ضرب حجمه $(dL \cdot L^2 \cdot d\omega)$ فى

$(n \cdot \bar{v}/2\lambda)$ وبما ان كل تصادم يشترك فيه جزيئين إذا عدد الجزيئات التى تنطلق من هذا الحجم العنصرى $(dL \cdot L^2 \cdot d\omega)$ خلال الثانية الواحدة فى جميع الاتجاهات يساوى

$$\begin{aligned}
 n_{mol} &= \left(\frac{n \cdot \bar{v}}{2\lambda}\right) \cdot (dL \cdot L^2 \cdot d\omega) \cdot (2) \\
 &= \frac{n \cdot \bar{v} \cdot dL \cdot L^2 \cdot d\omega}{\lambda} \quad (2-44)
 \end{aligned}$$

ومن هذا العدد يكون نصيب عنصر مساحة (dS) من الجدار هو الجزيئات المنطلقة فى اتجاه (θ) وهى الزاوية التى بين عنصر الحجم (dV) من الغاز والعمود المقام على عنصر المساحة (dS) . وهذه عددها عبارة عن :

$$(n'_{mol})_{dS}^{\theta} = \left(\frac{dS \cdot \cos \theta}{4\pi L^2}\right) \cdot \left(\frac{dL \cdot L^2 \cdot d\omega \cdot n \cdot \bar{v}}{\lambda}\right) = \frac{n \cdot \bar{v} \cdot dS \cdot \cos \theta \cdot dL \cdot d\omega}{4\pi \lambda} \quad (2.45)$$

ولكن أثناء انطلاق هذا العدد الى العنصر (dS) يحدث لنسبة منه تصادمات والباقي هو الذى يصل فعلاً للعنصر (dS) دون أن يحدث له تصادم . وعدد تلك الجزيئات التى يتم لها الوصول الى (dS) عبارة عن :

$$(n_{mol})_{dS}^{\theta} = \left(\frac{n \cdot \bar{v} \cdot dS \cdot \cos \theta \cdot dL \cdot d\omega}{4\pi\lambda} \right) \cdot \left(e^{-\frac{L}{\lambda}} \right) \quad (2-46)$$

وحيث أن الزاوية المجسمة ($d\omega$) بالنسبة للعنصر (dS) ممتدة من ($L=0$) الى ($L=\infty$) - المليمتر الواحد بالنسبة للجزيء الواحد يُعتبر ∞ - إذا عدد الجزيئات المنطلقة الى (dS) وتصل اليه خلال هذه الزاوية المجسمة ($d\omega$) يكون مساوياً لما يأتى:

$$(n_{mol})_{dS}^{d\omega} = \int_0^{\infty} \left(\frac{n \cdot \bar{v} \cdot dS \cdot \cos \theta \cdot d\omega}{4\pi\lambda} \right) e^{-\frac{L}{\lambda}} dL = \frac{n \cdot \bar{v} \cdot dS \cdot \cos \theta \cdot d\omega}{4\pi} \quad (2-47)$$

وبما أن كل جزيء من هذا العدد يوصله الى المساحة (dS) يصطدم بها. إذا هذا العدد يمثل أيضاً عدد التصادمات التى يستقبلها العنصر (dS) خلال الثانية الواحدة من خلال الزاوية المجسمة ($d\omega = 2\pi \sin \theta d\theta$) . وبإجراء التكامل على الزاوية المجسمة الكلية التى يواجهها العنصر (dS) بين ($\theta = 0$), ($\theta = \pi/2$) نحصل على عدد التصادمات الكلية فى الثانية الواحدة التى يستقبلها العنصر dS :

$$\begin{aligned} (N_{coll})_{dS}^{ثانية الواحدة} &= \int_0^{\pi/2} \frac{n \cdot \bar{v} \cdot dS \cdot \cos \theta \cdot 2\pi \cdot \sin \theta d\theta}{4\pi} \\ &= \left(\frac{n \cdot \bar{v} \cdot dS}{2} \right) \left[\frac{\sin^2 \theta}{2} \right]_0^{\pi/2} = \frac{n \cdot \bar{v} \cdot dS}{4} \end{aligned} \quad (2-48)$$

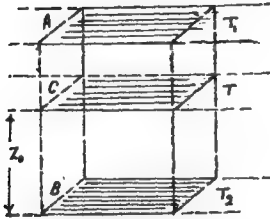
وبذلك يكون العدد الكلى للتصادمات التى تستقبلها وحدة المساحة فى الجدار خلال

الثانية الواحدة :

$$(n_{Col}) = \frac{\bar{n.v}}{4} \quad (2-49)$$

وحدة
المساحة
من الجدار
فى الثانية
الواحدة

العلاقة بين متوسط المسار الحر للجزيئ (λ) ومعامل التوصيل الحرارى للغاز (K) :



هذه العلاقة تعطينا مثال آخر لعلاقة

رياضية تربط بين خاصية جزيئية (ميكروسكوبية) لجزيئات الغاز وهى متوسط المسار الحر (λ) وخاصية ماكروسكوبية خاصة بالغاز وسلوكه الديناميكي الحرارى وهو معامل التوصيل

الحرارى للغاز (K). فى شكل (٢-٩) شكل (٢-٩): رسم توضيحي يمثل ثلاث

طبقات من عينة غاز يوجد بينها ميل فى

للمستوى ((x-y)) من غاز. الطبقة (A) درجات الحرارة فى اتجاه المحور (Z) .

درجة حرارتها T_1 والطبقة (B) درجة حرارتها (T_2) أصغر من (T_1) - بذلك نوفر

الحديث عن انتقال الحرارة بالحمل - أما الطبقة (C) التى تبعد مسافة (Z_0) فدرجة

حرارتها (T) بين (T_1) و (T_2) ولنفرض ان متوسط طاقة الجزيئ (E) عند الطبقة (C).

وتبعا لمعادلة (2-47) فأت :

$$(n_{mol.})_{dS} = \frac{\bar{n.v.dS.\cos\theta.d\omega}{4\pi} \quad (2-47)$$

وإذا اخترنا وحدة المساحة من الطبقة (C) - أى أن ($dS = 1$) وعوضنا عن ($d\omega$) بما تساويه ($2\pi \sin \theta d\theta$) فإن عدد الجزيئات التى تخترق وحدة المساحة من الطبقة (C) فى الثانية الواحدة هو

$$(n_{\text{Coll.}})_{\text{وحدة المساحة}}^{d\omega} = \frac{1}{2} n \cdot \bar{v} \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \quad (2-50)$$

وحيث أن (λ) هو متوسط المسار الحر للجزيء إذاً هذا العدد يكون قد قدم من طبقة عند المستوى ($Z_0 + \lambda \cos \theta$) ويكون متوسط طاقة كل جزيء من هذه الجزيئات فى معادلة (2-50) يساوى $[E + (dE/dZ) \cdot \lambda \cos \theta]$ ومعنى هذا أن الطاقة الكلية المحملة بواسطة هذا العدد من الجزيئات يكون عبارة عن

$$- [E + (dE/dZ) \cdot \lambda \cos \theta] \cdot \left[\frac{1}{2} n \cdot \bar{v} \cos \theta \sin \theta d\theta \right]$$

والإشارة السالبة يسبب أن الجزيئات قادمة من طبقة درجة حرارتها أعلى إلى أخرى درجة حرارتها أقل . وبإجراء التكامل على هذه الكمية حيث حدوده $(\theta = 0 \rightarrow \theta = \pi)$ ومع العلم بأن :

$$\int \sin^3 \theta d\theta = -1/3 (\cos \theta) (\sin^2 \theta + 2) \quad (2-51)$$

تكون النتيجة $[-1/3 \lambda \cdot n \cdot \bar{v} \cdot (dE/dZ)]$ وبمساواة هذا بمعدل انتقال الحرارة بالتوصيل فى نفس الاتجاه $[-K \cdot (1) \cdot (dT/dZ)]$:

$$-K \cdot (1) \cdot (dT/dZ) = - (1/3) \lambda \cdot n \cdot \bar{v} \cdot (dE/dZ) \quad (2-52)$$

$$\therefore K = (1/3) \lambda \cdot n \cdot \bar{v} \cdot (dE/dT) \quad (2.53)$$

وبما أن (n) تتناسب طردياً مع ضغط الغاز (تبعاً لمعادلة (1-9) بينما (λ) تتناسب عكسياً مع (n) تبعاً لمعادلة (2-40) إذاً (λ.n) وبالتالي (K) لا تعتمد على ضغط الغاز .

وقد اثبتت النتائج العملية صحة هذا القول وبالتالي صحة نظرية الحركة للغازات.

العلاقة بين متوسط المسار الحر (λ) ومعامل اللزوجة (η) لغاز :

في هذه الحالة الثلاث طبقات من الغاز الموضحة في شكل (٢-٩) بدلاً من أن بينها ميل في درجات الحرارة (dT/dZ) فإن بينها ميل في السرعات (du/dZ) لطبقات الغاز المتوازية والمتوازية للمستوى (x - y) أثناء سريان الغاز ككل في اتجاه موازٍ للمحور (x) . مع فرض أن السرعة النسبية الموجودة بين طبقات الغاز صغيرة بالنسبة للسرعة المتوسطة للجزئ . مرة أخرى عدد الجزيئات الذي يخلو وحدة المساحات من الطبقة (C) وقادمة في اتجاه (θ) بالنسبة للمحور (Z) عبارة عن $(\frac{1}{2} n \bar{v} \cos \theta \sin \theta d\theta)$ ونتيجة لتواجد الحركة النسبية بين طبقات الغاز وبفرض أن طبقة الغاز عند المستوى (Z₀) هي (u₀) إذاً على بعد (λ . cos θ) فإن كمية تحرك الجزئ سوف تكون {λ . cos θ} . $m u_0 + [d(mu)]/dZ$. وبذلك تكون كمية التحرك الكلية المحملة بواسطة هذا العدد من الجزيئات هو

$$m [u_0 + (du/dZ) . \lambda \cos \theta] . (\frac{1}{2} n \bar{v} \sin \theta \cos \theta d\theta)$$

ومرة أخرى بإجراء التكامل على (θ) بين (θ = 0, θ = π) تكون النتيجة :

$$[1/3 \cdot m \cdot n \cdot \bar{v} \cdot \lambda \cdot (du/dZ)]$$

وهذا يكافئ قوة اللزوجة على وحدة المساحات من طبقة الغاز $[\eta (du/dZ)]$

$$\therefore \eta = 1/3 \cdot m \cdot n \cdot \bar{v} \cdot \lambda \quad (2-54)$$

وأيضاً ثبت صحة هذه العلاقة بالتجربة . كما ثبت عدم تغير η بتغير الضغط.

ويلخص جدول (٢-٤) بعض قيم (K) , (η) , (λ) كما يعطى الجدول قيم قطر جزيئ الغاز (σ) الناتجة من تجارب تعيين (K) وتجارب تعيين (η) (عند ٢٧٣ كلفن) .

جدول (٢-٤)

الغاز	$K^{(a)}$ ($10^{-9} \frac{\text{gm} \cdot \text{sec}}{\text{cm} \cdot \text{dyn} \cdot \text{cm}^2}$)	$\eta^{(a)}$ (10^{-4} Poise)	λ (متر)	$\sigma(K)$ (متر)	$\sigma(\eta)$ (متر)
الايروجين	٣٦,٣٠	٠,٨٥	$8^{-1} \cdot 18,٣$	$11^{-1} \cdot 10,٤$	$10^{-1} \cdot 10,٥$
النيتروجين	٥,١٤	١,٦٧	$8^{-1} \cdot 9,٤$	$10^{-1} \cdot 10,٣$	$10^{-1} \cdot 10,٥$
الاكسجين	٥,٣٥	١,٩٣	$8^{-1} \cdot 1٠,٠$	$10^{-1} \cdot 10,١$	$10^{-1} \cdot 10,٤$
ثاني أكسيد الكربون	٣,٢٥	١,٤٣	$8^{-1} \cdot 6,٣$	$10^{-1} \cdot 10,٣$	$10^{-1} \cdot 10,٤$

$$1 \text{ Poise} \equiv 0.1 \text{ S.I. unit} \equiv 6.72 \times 10^{-2} \text{ lb mass} / (\text{ft} \cdot \text{sec})$$

(a) ماسرته :

$$1 \text{ calorie} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 418.4 \text{ Watt} \cdot \text{meter}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\equiv 0.047 \text{ Btu} \cdot \text{ft}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{F}^{-1}$$

الباب الثالث

القانون الأول للديناميكا الحرارية

The First Law of Thermodynamics

بالمفهوم الحديث يتعامل علم الديناميكا الحرارية مع تغيرات الكميات الشمولية " الماكروسكوبية" التى تتصف بها مجموعة ما (مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة) كنتيجة للتبادل الحرارى بين المجموعة والوسط المحيط بها وكنتيجة للشغل المبذول بواسطة المجموعة على ما يحيط بها. ولا تعتمد النتائج المستخلصة على التركيب البنائى الدقيق للمجموعة.

أما المفهوم الكلاسيكى لعلم الديناميكا الحرارية كما أوضح كلفن (١٨٥٤) فهو الدراسة التى تختص بالأداء الديناميكي للطاقة الحرارية.

ولقد سبق أن أُشير الى أن الطاقة الحرارية (راجع صفحة ١٦) هى صورة من صور الطاقة التى تتساب من جسم لآخر - سواء بالتوصيل او الحمل او الاشعاع بسبب وجود فرق بين درجتى حرارتهما. وأن قانون بقاء الطاقة ينص على أنه مهما تحولت الطاقة من صورة الى أى صورة أخرى فان ذلك يتم دائما دون أن تفنى الطاقة او تُستحدث.

والقانون الاول للديناميكا الحرارية الذى نحن بصدد ما هو إلتصيم لقانون بقاء الطاقة وذلك باشتماله على الطاقة الحرارية (Q) بجانب صورتين أخرتين من الطاقة : الاولى هى الطاقة الداخلية (U) لمجموعة ما والثانية طاقة مرتبطة بالشغل (W) الذى تبذله المجموعة تجاه الوسط المحيط بها. وينص على :

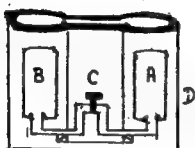
" إذا تغيرت مجموعة ما من حالة ابتدائية (i) الى حالة نهائية (f) وأثناء هذا التغير اكتسبت المجموعة كمية من الطاقة الحرارية (Q) بينما بذلت المجموعة نفسها شُغلا خارجيا قدره (W) تجاه الوسط المحيط بها فان الكمية (Q-W) فى جميع الاحوال لها نفس القيمة بصرف النظر عن الوسيلة او المسار التى تغيرت به المجموعة من الحالة

(i) الى الحالة (f) وتعتمد فقط على طبيعتها وعلى ذلك رياضيا يُعبر عن هذا القانون بالصورة التالية:

” حيث تم التعبير عن الفرق (Q - W) بالتغير في الطاقة الداخلية:

$$U_f - U_i = Q - W \quad (3-1)$$

قانون جُول الخاص بالطاقة الداخلية:



شكل (١-٣)

رسم توضيحي لجهاز تجربة جول لاثبات أن الطاقة الداخلية لغاز دالة لدرجة الحرارة فقط.

مستودعان من النحاس متصلان بانبوبة تشتمل على صنبور محكم C ، وعند بدء التجربة يحتوى الوعاء A على هواء ضغطه حوالي ٢٢ ضغط جوى و الوعاء B مفرغ من الهواء . بينما D عبارة عن حمام مائى مغمور فيه (A) و (B) مع إمكانية قياس درجة حرارته بدقة لقياسة ٠.٠١ درجة مئوية . هذا الحمام يقوم بعمل مسعر حرارى وفى نفس الوقت يعزل المستودعين (B,A) عن الوسط الخارجى ويمنع أى تبادل حرارى بينهما وذلك الوسط.

عند فتح الصنبور (C) يندفع الهواء المضغوط فى المستودع (A) تجاه المستودع (B) ويستمر ذلك حتى يصبح ضغط الهواء فيهما متساو . معنى ذلك ان الغاز تم توزيعه بين الوعاءين أى حدث له تمدد بمقدار الضعف وبالتالي فان المسافات البين

جزيئية زادت الى الضعف في المتوسط . ونتيجة لقوى التماسك المتوقع تواجدها بين الجزيئات أن تزداد طاقة الوضع لتلك الجزيئات . ولكن النتيجة التي وجدها جول في جميع هذه التجارب عدم تغير درجة الحرارة .

وبما أن تمدد الغاز تم تجاه وعاء مفرغ فإن الغاز أثناء تمدده لم يبذل أى شغل خارجي أى أن $(W = 0)$. وفي نفس الوقت لم تكتسب المجموعة أو تفقد أى طاقة حرارية نتيجة لعزلها التام عن الوسط المحيط بها وهذا يعنى ان $(Q = 0)$ وعلى ذلك :

$$U_f - U_i = Q - W = 0 - 0 = 0 \quad (3-2)$$

وبالتالى فإن الطاقة الداخلية للغاز لا تتغير مادامت درجة الحرارة ثابتة مهما تغير الحجم (وبالتالى مهما تغير الضغط) . ويمكن التعبير عن هذه الحقيقة رياضيا كما يلي:

$$(\partial U / \partial V)_T = 0 \quad (3-3)$$

وهو ما يُعرف بقانون جول^١ - ماير^٢ .

كذلك يمكننا التعبير عن القانون الاول للديناميكا الحرارية. في حالة أن الكميات المعطاه صغيرة. في صورة تفاضلية كما يلي :

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}W \quad (3-4)$$

حيث : dU - التغير في الطاقة الداخلية للمجموعة

$\bar{d}Q$ - الكمية الصغيرة من الطاقة الحرارية التي

اكتسبتها المجموعة من الوسط المحيط بها وسوف يُعبر عنها بعد ذلك بالرمز (dQ) بدلا من $(\bar{d}Q)$.

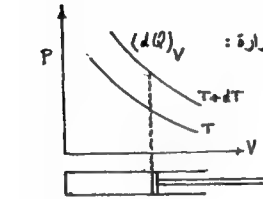
^١ Joule

^٢ Mayer

وَعَبَّرْنَا بِهَذَا الْإِسْلُوبِ (\bar{dQ}) لِلتَّقْوِيَةِ إِلَى أَنْ لِيَمْتَ دَالَّةٌ لِمَتَغَيِّرَاتِ الْحَالَةِ يَعْكُسُ الطَّاقَةَ الْدَاخِلِيَّةَ (U) .

الْكَمِيَّةُ الصَّغِيرَةُ مِنَ الشَّغْلِ الَّذِي يَنْتَلِهُ الْمَجْمُوعَةُ $\bar{dW} = (dW)$ وَالْمَتَّبِعُ عَادَةً أَنْ تُعْتَبَرُ مُوجِبَةُ الْقِيَمَةِ فِي حَالَةِ أَنْ الْمَجْمُوعَةُ اكْتَسَبَتْ الطَّاقَةَ الْحَرَارِيَّةَ . وَسَالِبَةُ الْقِيَمَةِ خِلَافَ ذَلِكَ .

أَمَّا (dW) فَتُعْتَبَرُ مُوجِبَةُ الْقِيَمَةِ فِي حَالَةِ أَنْ الْمَجْمُوعَةُ قَدْ بَدَلَتْ شُغْلًا ضِدَّ الْقُوَى الْخَارِجِيَّةِ الْمَحِيطَةِ بِهَا . وَسَالِبَةُ الْقِيَمَةِ خِلَافَ ذَلِكَ .



الشغل المبذول في حالة تغير متميز بثبوت درجة الحرارة :

في شكل (٢-٣) موضح ان :

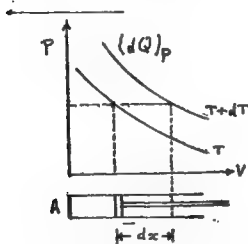
(أ) اكتساب الغاز كمية من الحرارة $(dQ)_V$ لترتفع درجة حرارته من (T) إلى $(T+dT)$ مع ثبوت حجمه . لا يصحبه بذل أى شغل .

$$(dQ)_V = dU + dW = dU + 0 = dU \quad (3-5)$$

(ب) اكتساب الغاز كمية من الحرارة $(dQ)_P$ لترتفع درجة حرارته بنفس القدر أى من (T) إلى $(T+dT)$. مع ثبوت ضغطه . فذلك يصحبه بذل شغل قدره :

$$dW = (P.A)dx = P(Adx) = PdV$$

$$\therefore (dQ)_P = dU + PdV \quad (3-6)$$



شكل (٢-٣): تجربتين توضحان ان

$$(dQ)_P \neq (dQ)_V$$

حيث (dU) لها نفس القيمة كما في (3-3) تبعا لقانون جول .

من معادلة (3-5), (3-6) يتضح لنا مباشرة اختلاف (dQ), (dW) فى التجريبتين مع ان فى كلتا التجريبتين لارتفاعت نفس الكمية المعينة من غاز من درجة حرارة (T) الى درجة ($T + dT$) .

الحرارتين النوعيتين الأساسيتين لغاز :

معلوم أن الحرارة النوعية لأى مادة هى كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة الكتلة فيها درجة واحدة كلفن .

فى حالة الغاز رأينا فى الفقرة السابقة انه يمكن رفع درجة حرارة كمية منه نفس القدر مثل (dT) بإسولين : أثناء ثبوت حجم الغاز أو أثناء ثبوت ضغطه . لذلك يوجد للغاز حرارتين نوعيتين وعندما تميزان بأنهما أساسيتان يقصد بذلك ان وحدة الكتلة هى الجزئ الجرامى من الغاز وعلى ذلك فان :

الحرارة النوعية الأساسية لغاز مع ثبوت الحجم (C_v) عبارة عن كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام جزئى من الغاز درجة واحدة كلفن . اذا لو احتاجت كمية من غاز تشتمل على عدد (n) من الجزئ الجرامى منه لرفع درجة حرارتها بمقدار (dT) كمية من الطاقة الحرارية (dU)_v تُعطى C_v بالمعادلة التالية :

$$C_v = \frac{(dQ)_v}{n \cdot dT} \quad (3 - 7)$$

ولكن كما رأينا منذ قليل: (عندما نقول الجزئ الجرامى يقصد مايقابل الوزن الجزيئى للغاز مقدرًا بالكيلوجرام - أى أنه يقصد بهذا القول "الكيلوجرام" الجزيئى)

$$(dQ)_V = dU$$

$$C_V = \frac{1}{n} \cdot \frac{dU}{dT} \quad , \quad C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3-8)$$

أى أن (C_V) عبارة عن معدل تغير الطاقة الداخلية لجزئ جرامى واحد من الغاز مع تغير درجة الحرارة عند ثبوت حجم الغاز .

وبالمثل الحرارة النوعية الاسامية لغاز مع ثبوت الضغط (C_P) عبارة عن كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام جزيئى من الغاز درجة واحدة كلفن.

$$\therefore C_P = \frac{1}{n} \frac{(dQ)_P}{dT} \quad (3-9)$$

وبمقارنة (3-8), (3-9) مع الرجوع الى معادلتى (3-5)، (3-6) نستطيع ان نتحقق من ان C_P دائما اكبر من C_V .

العلاقة العامة للفرق بين C_V, C_P :

رأينا ان التعبير التفاضلى للقانون الاول للديناميكا الحرارية عبارة عن (3-4):

$$dU = dQ - PdV \quad (3-10)$$

وإذا اعتبرنا ان حجم كمية الغاز (n جرام جزيئي) ودرجة حرارتها (T, V) كمتغيرين مستقلين للتعبير عن حالة المادة إذا بتطبيق المبادئ الأساسية للقياس النظرية يكون التغير (dU) فى الطاقة الداخلية لهذه الكمية من الغاز عبارة :

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV \quad (3-11)$$

$$\therefore dQ = (\partial U / \partial T)_V dT + [(\partial U / \partial V)_T + P] dV \quad (3-12)$$

وبالاستفادة من (3-8) نجد ان الحد الاول من الجانب الايمن من المعادلة الاخيرة عبارة عن ($C_V dT$) . بينما بوضع الجانب الايسر منها مساويا لكمية الطاقة الحرارية المعطاة فى (3-6) :

$$C_P - C_V = [(\partial U / \partial V)_T + P] \cdot (1/n) \cdot (\partial V / \partial T)_P \quad (3-13)$$

هذه المعادلة - ولو اننا ركزنا حنيثا هنا عن مادة غازية - إلا أنها فى واقع الأمر يُمكن تطبيقها على أى مادة وفى أى حالة (بما فيه حالة غاز غير مثالى ايضا) وإذا اعتبرنا الحالة الخاصة انها غاز مثالى فمعنى ذلك ان $(\partial U / \partial V)_T$ يساوى صفرا تبعا لمعادلة (3-3) . وعلى ذلك للغاز المثالى نجد ان الفرق بين حرارتيه النوعيتين الاساسيتين عبارة عن :

$$\therefore C_P - C_V = (P/n) \cdot (\partial V / \partial T)_P \quad (3-14)$$

ولكن من المعادلة العامة للغاز المثالى :

$$P V = n R T$$

$$\therefore (\partial V / \partial T)_P = n R / P \quad (3-15)$$

وبالاستفادة من هذه النتيجة في (3-14) :

$$\therefore C_p - C_v = R \quad (3-16)$$

وتسمى علاقة ماير (١٨٤٢) نظرا لكونه أول من استخدمها أثناء حساباته الخاصة بالمكافئ الميكانيكي الحراري J حيث $(J \cdot Q = W)$ عند الحصول على طاقة حرارية Q مقدرة بالسعر مكافئه لشغل ميكانيكي قدره W جول .

وبلاحظ ان (3-13) يختلف جانبيها الايمن عن مثيله في (3-14) نتيجة للحد $(\partial U / \partial V)_T$ فهو ليس مساويا للصفر في حالة الغاز الغير مثالي ولو انه صغير بالنسبة للضغط P .

أما بالنسبة للمواد الجامدة أو السوائل فإن $(\partial U / \partial V)_T$ تكون كبيرة بالمقارنة مع الضغط نظرا لصغر معامل التمدد الحجمي β في هذه الحالة عنه في حالة الغاز $\sim 10^{-5}$ (B) مادة جامدة و $\sim 10^{-4}$ (B) سائل و $\sim 10^{-3}$ (B) غاز .

الغاز	الهيدروجين	الليثيوم	النيوتروجين	الأكسجين	بخار الماء	أول أكسيد الكربون	ثاني أكسيد الكربون	الهواء الجوى
C_v	١٠١٤٢	٣١٥٨	٧٤١	٦٥٢	-	٧٤٨	٦٤١	٧١٤
C_p	١٤٣٠٠	٥٢٤٦	١٠٤٠	٩١٣	٢٠٢٠	١٠٥٠	٨٣٤	٩٩٣

جدول (٢-١)

مثال (٣-١) :

اسطوانة يتحرك فيها مكبس محكم ودخلها كمية من الماء (٠.٢ كجم) في درجة ٣٧٣ كلفن ، احسب التغير في الطاقة الداخلية للماء عندما تتحول الى بخار ماء في درجة ٣٧٣ كلفن تحت ضغط ثابت يساوى ضغط جوى واحد . علما بأن كثافة الماء (ل.م) (p) تساوى ١٠٠٠ كجم/متر^٣ وكثافة البخار (ب.م.هـ) (p) تساوى ٠.٦ كجم/متر^٣ والحرارة الكامنة لتسعيد البخار (ب.م.هـ) تساوى ٢٠٢٦ x ١٠^٦ جول/كجم.

الحل :

كمية الحرارة المكتسبة (Q) لتحويل كمية الماء في درجة ٣٧٣ كلفن الى كتلة مساوية (m) من البخار في درجة ٣٧٣ كلفن عبارة عن :

$$Q = mL_{\text{بخر}} = (0.2) \cdot (2.26 \times 10^6) = 4.52 \times 10^5 \text{ J}$$

بينما الشغل (W) الذى يبذله بخار الماء عندما يتمدد ضد المكبس تحت ضغط ثابت (P) مساويا للضغط الجوى عبارة عن :

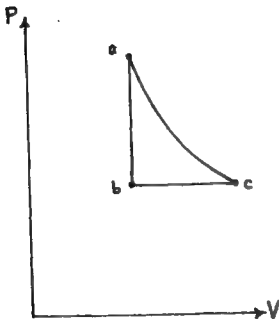
$$W = P(V_{\text{بخر}} - V_{\text{ل.م}}) = (1.014 \times 10^5) \cdot ((0.2/0.6) - (0.2/1000)) = 3.36 \times 10^4 \text{ J}$$

إذا التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) هو

$$\Delta U = Q - W = (452 - 33.6) \text{ KJ} = 4.18 \times 10^5 \text{ J}$$

مثال (٢-٣) :

كمية من غاز مثالي تحتوي على ٤ مول (mole) حجمها ٥ متر مكعب عند درجة ٣٠٣ درجة مطلقة . ثم حدث ان أصبح حجم الغاز ١٠ متر مكعب وكانت درجة حرارته النهائية ٣٠٣ درجة مطلقة كما في البداية . احسب الشغل الذي يبذله الغاز (W) وكمية الحرارة (Q) التي يكتسبها وكذلك التغير في طاقته الداخلية (ΔU) على فرض :



(أ) ان التغير الذي حدث للغاز قد حدث على مرحلتين الأولى ثبات الحجم (V_1) مع خفض ضغطه من (P_1) الى (P_2) . والمرحلة الثانية ثبات الضغط عند (P_2) وزيادة حجمه من (V_1) الى (V_2) .

(ب) ان التغير الذي حدث للغاز من الحالة (V_1, P_1) الى الحالة (V_2, P_2) كان مصحوباً بثبوت درجة الحرارة.

الحل :

(أ) الشغل الذي يبذله الغاز أثناء التغير من (a) الى (b) الى (c) عبارة عن (W_{abc}) حيث :

$$W_{abc} = W_{ab} + W_{bc} = 0 + W_{bc}$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_2(V_2 - V_1) = nRT_1(1 - \frac{V_1}{V_2})$$

$$= (4) \cdot (8.32) \cdot (303) \cdot (0.5) = 5042 \text{ J}$$

أما كمية الحرارة التي يكتسبها الغاز أثناء هذه العملية فهي

$$Q_{abc} = Q_{ab} + Q_{bc} = nC_V(T_b - T_a) + nC_P(T_c - T_b)$$

حيث تلاحظ ان الضغط انخفض من (P_1) الى (P_2) مع ثبوت الحجم وبالتالي -

تبعاً لقانون شارل - انخفضت درجة الحرارة من (T_a) الى (T_b) حيث

$$T_b = T_a \cdot (P_2/P_1)$$

ولكن

$$P_2/P_1 = P_b/P_a = P_c/P_a = V_a/V_c = 1/2, \therefore T_b = 151.5^\circ\text{K}$$

$$\therefore Q_{ab} = (4) \cdot (2.98) \cdot (151.5 - 303) = -1806 \text{ Calories} = -7549 \text{ J}$$

وتدل العلامة السالبة على ان الغاز فقد هذه الكمية أثناء المسار من (a) الى (b) .

بينما

$$Q_{bc} = nC_P(T_c - T_b)$$

$$= (4) \cdot (4.98) \cdot (303 - 151.5) = +3018 \text{ Calories} = +12615 \text{ J}$$

$$Q_{abc} = 5066 \text{ J}, \therefore \Delta U_{ac} = -23 \text{ J (المزبور من)}$$

$$(Q_{bc})_{\text{مباشرة}} = (W_{ac})_{\text{مباشرة}} = n \cdot R \cdot T_c \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 7055 \text{ J} \neq W_{abc} \neq Q_{abc}$$

مثال (3-3) :

اسطوانة حجمها ٢,٤٠ لترا وتحتوى على ٢,٢ مول من غاز النيون ودرجة حرارته ٣١٣ كلفن . احسب الطاقة الداخلية للغاز .

الحل :

$$U = 3/2 nRT = (3/2) \cdot (2.2) \cdot (8.32) \cdot (313) = 8594 \text{ J}$$

معادلة الحال للغاز المثالى للتغيرات القسرية:

يُقصد بالتغيرات القسرية للغاز التغيرات الغير مصحوبة بأى تبادل حرارى بين الغاز والوسط المحيط به . معنى ذلك ان (dQ) فى التعبير الخاص بالقانون الاول للديناميكا الحرارية يساوى صفرا . وبلاستفادة من معادلة (3-12) يكون لدينا :

$$\begin{aligned} 0 &= dU + PdV \\ &= C_v dT + [(\partial U / \partial V)_T + P] dV \end{aligned} \quad (3-17)$$

وهذه المعادلة تُميز التغير القسرى لأى مادة .

وفى حالة أن المادة عبارة عن غاز مثالى كميته تشتمل على (n) جزئى جرامى :

رأينا أن المعادلة العامة لهذا الغاز يستنتج منها :

$$dT = (PdV + VdP) / nR \quad (3-18)$$

وبالتعويض عن (dT) فى معادلة (3-17):

$$\therefore 0 = C_v / R [PdV + VdP] + PdV$$

$$\therefore 0 = C_V.P.dV + C_V.V.dP + C_P.P.dV - C_V.P.dV$$

$$\therefore 0 = dP/P + (C_P/C_V).dV/V$$

حيث قسمنا جانبي المعادلة بالكمية (PVC_V) . وبالتعويض عن النسبة (C_P/C_V) بالرمز (γ) . ويسمى ثابت بواسون - ثم إجراء التكامل على جانبي المعادلة نحصل على :

$$PV^\gamma = \text{constant} \quad (3-19)$$

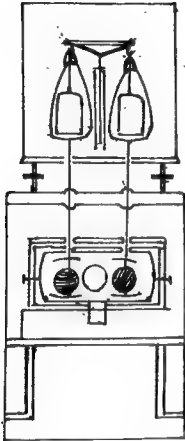
وهذه العلاقة الهامة هي الشرط الواجب تحقيقه في حالة التغير الديناميكي الحراري القسري لغاز مثالي . وللحصول على المعادلات المقابلة التي تربط بين (P, T) , (V, T) نستخدم المعادلة العامة للغاز المثالي (وهي تنطبق على جميع نوعيات التغير الديناميكي الحراري للغاز المثالي) فنجد على التوالي

$$\begin{aligned} \left(\frac{RT}{V}\right). V^\gamma &= \frac{\text{const.}}{R} \\ T.V^{\gamma-1} &= \text{constant} \end{aligned} \quad (3 - 20)$$

$$\begin{aligned} \frac{P.V^\gamma}{P.V^\gamma} &= \frac{R.T^\gamma}{\text{const.}} \\ P &= (\text{constant}). T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \end{aligned} \quad (3 - 21)$$

تعيين C_p , C_v , γ عملياً :

أولاً : طريقة جولى لتعيين الحرارة النوعية
لغاز مع ثبوت الحجم باستخدام المسعر
البخارى التفاضلى (Joly's Steam
Differential Calorimeter) شكل



(٣-٣) يُمثل رسم توضيحي لهذا الجهاز .
وهو يتركب اساساً من كرتين من النحاس
مفرغتين ومتشابهتين بقدر مايمكن فى الكتلة
والشكل والحجم (كطرق كل منهما حوالى
٠.٠٧ متر). وكل منهما معلقة بسلك معدنى
رفيع يتكلى من احد قائمى ميزان حساس
وتُحفظان سوياً داخل غرفة محكمة وبحيث
يمكن ان يمرر تيار من بخار الماء (فى
درجة ٣٧٣ درجة كلفن) ويُثبت فوق كل
منهما داخل الغرفة مظلة مناسبة لتحاسى
وصول مايتكثف من بخار الماء عليهما
بينما تتركز كل منهما على كفة ميزان
لتجميع مايتكثف من بخار الماء على
سطحيهما خلال اجراء التجربة . وتتخلص
خطوات التجربة لتعيين (C_v) فيما يلى :

١- يتم التأكد من أن الكرتين مفرغتان

تماماً ثم يُضبط الميزان الحساس .

٢- تُمَلأ إحدى الكرتين بالغاز المراد تعيين

(C_v) له حتى يصبح ضغطه داخلها

شكل (٣-٣)

جهاز جولى لتعيين C_v لغاز

حوالى ٢٢ مرة قدر الضغط الجوى ويتم حساب كتلته (m) كما يتم تسجيل درجة حرارة غرفة البخار ولكن (T_1) .

٣- يُسمح لتيار بخار الماء (درجة 373°K) بالمرور داخل الغرفة لمدة حوالى خمس دقائق . وخلال ذلك يكون قد تكثف فى الكفة التى أسفل الكرة المملوءة بالغاز المنضغط كمية من الماء ($m' + w$) حيث w هى الجزء الناتج عن الحرارة المكتسبة بالغاز ليسخن من T_1 الى درجة T_2 بينما m' هى الجزء الناتج عن الحرارة المكتسبة بالكرة النحاسية المحتوية على الغاز المضغوط . وهذا الجزء سوف يعادله ما تكثف على الكرة النحاسية الاخرى المفرغة . إذاً بضبط الميزان مرة اخرى يتم تعيين w . وعلى ذلك تحسب C_V من العلاقة :

$$m C_V (T_2 - T_1) = w L \quad (3-22)$$

ثانياً: تعيين C_P :

طريقة رينولت (1841) Regnault لتعيين الحرارة النوعية لغاز مع ثبوت الضغط :

شكل (٣-٤) يمثل رسم توضيحي لجهاز رينولت ويتركب اساساً من وعاء معدنى سعته V حوالى ٣٠ لتر حيث يُضغط فيه الغاز المراد تعيين C_P له ويُعرف على هذا الضغط بمانومتر خاص . ويتصل الوعاء بانبوبة مركب عليها صمام ومُنظّم وممانومتر آخر للتأكد من سريان الغاز اثناء التجربة مع ثبوت ضغطه ويُمرر فى حمام زيتى خلال أنبوب حلزوني لرفع درجة حرارته ثم يُمرر بالتالى فى مسعر لحساب الحرارة المفقودة من الغاز ومقارنتها بالحرارة المكتسبة بواسطة المسعر ومحتوياته . وخطوات التجربة كالتالى :

- ١ - يُغمر الوعاء المحتوى على الغاز المضغوط داخل حمام مائى لحفظ درجة حرارة الغاز فى المستودع عند درجة ثابتة ولتكن (T) . ويسجل ضغط الغاز فى بداية التجربة وليكن P_1 .
- ٢ - يُسمح بإمرار تيار من الغاز خلال الصمام (S) والمنظم (R) مع التأكد ان قواء المانومتر (Ma) ثابتة طوال فترة سريان الغاز خلال الانبوبة المتصلة بالمستودع.
- ٣ - يُوجه هذا التيار من الغاز الى الأنبوب الحزونى المغمور فى الحمام الزيتى الساخن حتى ترتفع درجة حرارته الى (T_2) . ثم يمرر الغاز الساخن خلال انبوبة اخرى الى وعاء معننى داخل مسعر عادى ليكتسب هو ومحتوياته طاقة حرارية سن الغاز قبل أن ينطلق خارجا الى الهواء الجوى .
- ٤ - يُقفل الصنبور (S) وتسجل أقصى درجة حرارة وصل اليها المسعر بعد إيقاف مرور الغاز . ويتم كذلك تسجيل ضغط الغاز فى المستودع وليكن P_2 .
- ٥ - بمعرفة كثافة الغاز عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوى يتم حساب كثافة الغاز المضغوط فى المستودع فى بداية التجربة (p_1) المقابلة لدرجة الحرارة (T) والضغط (P_1) وكذلك كثافته فى نهاية التجربة (p_2) المقابلة لدرجة الحرارة (T) والضغط (P_2) . ومن هذا يكون :

$$m_1 = V \cdot p_1 = \text{كتلة الغاز فى المستودع فى بداية التجربة} .$$

$$m_2 = V \cdot p_2 = \text{كتلة الغاز المتبقى فى المستودع بعد انتهاء التجربة} .$$

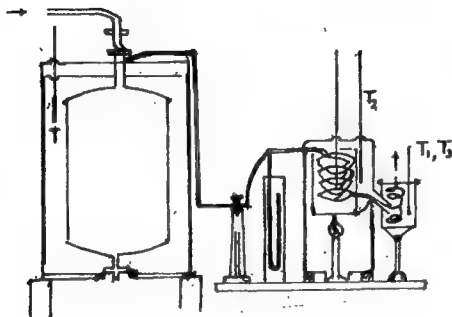
$$\text{أى ان كتلة الغاز المستخدمة فى التجربة } (m = m_1 - m_2)$$

وعلى ذلك :

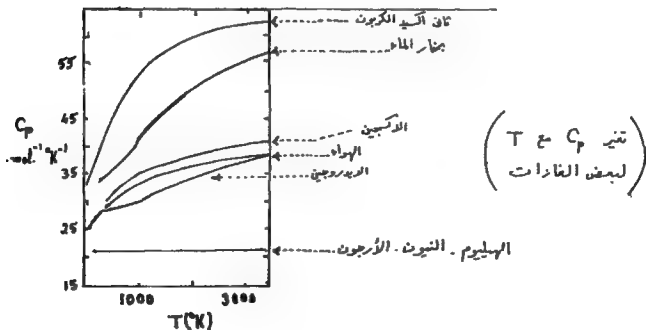
الحرارة المكتسبة بالمسعر = الحرارة المفقودة من الغاز

$$\therefore m.C_v . (T_2 - T_3) = M (T_3 - T_1) \quad (3-23)$$

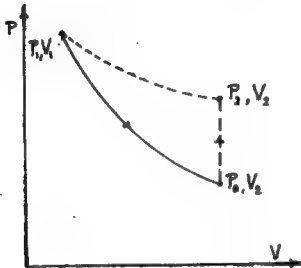
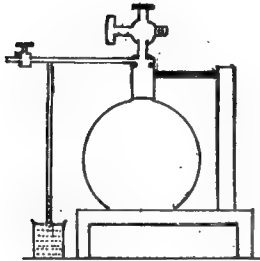
حيث M المكافئ المائي للمسعر ومحتوياته .



شكل (٣-٤) جهاز رينولد لتعيين C_p لغاز .



ثالثاً : تعيين ثابت بواسون (γ) أى النسبة بين (C_p/C_v) للغاز :
 (أ) تجربة كليمنت وديزورمس (1812) Clement and Desormes لتعيين للهواء الجوى :



شكل (٥-٣)
 خطوات تجربة كليمنت وديزورمس

الجهاز المستخدم فى هذه التجربة موضح فى شكل (٥-٣) عبارة عن دورق زجاجى كبير حجمه حوالى ١٥ لتر ومملوء بالهواء وضغطه مساوياً للضغط الجوى . ويوضع فى قاع الدورق بضع قطرات من حامض الكبريتيك المركز لامتصاص أى بخار ماء موجود داخله . وينفذ من سدادة الدورق ثلاث أنابيب إحداها مركب عليها صمام لضغط الهواء خلاله والثانية مركب عليها صنوبر محكم لما الثالثة فمركب عليها مانومتر يستخدم زيت خفيف الكثافة.

وتتلخص خطوات إجراء التجربة فيما يلى :

- ١- باستخدام منفاخ صغير يتم ضغط كمية من الهواء داخل الدورق حتى تدل قراءة المانومتر أن ضغط الهواء داخل الدورق يزداد عن الضغط الجوى بمقدار حوالى ١٥ سم زيت.

٢ - يُترك الدورق فترة زمنية وجيزة حتى تستقر قراءة المانومتر وهذا يعنى ان درجة حرارة الهواء داخل الدورق علقت الى ما كانت عليه . عندئذ تُسجل قراءة الفرق بين سطحى الزيت فى فرعى المانومتر ولتكن h_1 . وعلى ذلك يكون ضغط الهواء داخل الدورق عبارة عن :

$$P_1 = P_a + h_1 \quad (3-24)$$

حيث P_a يرمز للضغط الجوى (بنفس وحدات h_1) - وفى الواقع النسبة (h_1/P_a) لا تتعدى واحد فى المائة .

٣ - يُفتح الصنبور لمدة ثانية لو ثائيتين ثم يُطلق بسرعة مرة أخرى وخلال هذا يكون قد حدث للهواء الذى بالدورق تمدد سريع (اى تمدد قسرى) مصحوبا بانخفاض فى درجة حرارته ويصبح ضغطه مساويا للضغط الجوى (P_a) . ويلاحظ انه بعد غلق الدورق فى هذه الخطوة أن كتلة الغاز الذى يملؤه (اى حجمه " V_2 ") مساويا لحجم الوعاء نفسه) كان يشغل حيزا أقل وليكن " V_1 " قبل فتح الصنبور حيث كان ضغطه $(P_1 = P_a + h_1)$.

وعلى ذلك ينطبق على هذه الكتلة المتبقية داخل الدورق بعد غلق الصنبور فى هذه الخطوة معادلة (3-19) الخاصة بالتغير القسرى بين الحجم والضغط :

$$P_1 V_1^\gamma = P_a V_2^\gamma$$

$$\therefore P_1/P_a = (V_2/V_1)^\gamma \quad (A)$$

٤ - يُترك الدورق فترة زمنية مناسبة حتى تستقر قراءة المانومتر وهذا يعنى عودة درجة حرارته الى ما كانت عليه مرة أخرى ويتم تسجيل الفرق بين سطحى الزيت فى فرعى المانومتر ولتكن (h_2) أى أن ضغط الهواء داخل الدورق

$$P_2 = P_a + h_2 \quad (3-25)$$

ومرة أخرى يلاحظ ان نفس الكتلة من الهواء هي التي تملأ الدورق منذ الخطوة السابقة وحجمها V_2 (حجم الدورق) وضغطها P_2 عند نفس درجة الحرارة التي كانت عندما قبل لحظة فتح الصنبور في الخطوة (٣) حيث كان حجمها V_1 وضغطها P_1 .
إذا بتطبيق قانون بويل :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (3-26)$$

وعلى ذلك بالتعويض عن النسبة (V_2/V_1) في معادلة (A) بما يساويها وهي
نحصل على :

$$P_1/P_a = (P_1/P_2)^\gamma \quad (3-27)$$

وبأخذ لوغاريتم كل جانب نحصل على العلاقة التي يتم بها تعيين نسبة بواسون
(٤) :

$$\ln P_1 - \ln P_a = \gamma (\ln P_1 - \ln P_2)$$

$$\therefore \gamma = (\ln P_1 - \ln P_a) / (\ln P_1 - \ln P_2) \quad (3-28)$$

ولكن حيث أن في واقع الأمر (h_1/P_a) , (h_2/P_a) لا يتعدى اى منهما نسبة واحد في المائة (راجع صفحة ١٠٣) . يمكننا تبسيط معادلة (3-27) بإجراء تقريب مقبول دون أخذ لوغاريتمات . فبالتعويض عن P_2 , P_1 من (3-24), (3-25) فان (3-27) تعني :

$$\frac{P_a + h_1}{P_a} = \left(\frac{P_a + h_1}{P_a + h_2} \right)^\gamma$$

$$\begin{aligned}
1 + \frac{h_1}{P_a} &= [P_a(1 + \frac{h_1}{P_a})^\gamma] \cdot [\frac{1}{P_a(1 + \frac{h_1}{P_a})^\gamma}] \\
&= (1 + \gamma \frac{h_1}{P_a})(1 + \frac{h_2}{P_a})^{-\gamma} \\
&= (1 + \gamma \frac{h_1}{P_a})(1 - \gamma \frac{h_2}{P_a}) \\
\frac{h_1}{P_a} &= \frac{\gamma(h_1 - h_2)}{P_a} \\
\therefore \gamma &= \frac{h_1}{h_1 - h_2} \quad (3-29)
\end{aligned}$$

وبعد تطور نظرية الحركة للغازات بصورتها التي لُخصت في الباب الأول وُجد أن تعيين الثابت γ لغاز ما - بجانب أهميته في الحسابات الخاصة بالتطبيقات العملية له في الآلات الحرارية وما شابهها - فإنه يؤدي إلى معرفة ما إذا كان جزئ هذا الغاز أحادي الذرة . ثنائي الذرة .. الخ . وسوف نوضح فيما يلي العلاقة بين النسبة γ والتركيب البنائي لجزئ الغاز - في إطار الميكانيكا التقليدية بما فيها من قصور - ثم يتبع ذلك إشارة إلى كيفية التخلص من هذا القصور في إطار ميكانيكا الكم .

ملخص لنتائج بعض تجارب تعيين C_p , C_v , γ :

أولاً : الحرارتين النوعيتين C_p , C_v تزداد كل منهما بزيادة درجة الحرارة وموضح بشكل () مثال لذلك . يكفي على نقول تحته كل التعليقات . اما ثابت بواسون () فقل قيمته بارتفاع درجة الحرارة .

ثانياً : أوضحت التجارب التي أجريت على الهواء الجوى (بارتجتن وشيلنج) (Partington and Shilling 1902) . ان C_p , C_v عند ثبوت درجة الحرارة عند 273°K تزيد قيمة كل منهما عند ضغط ٢٠٠ ضغط جوى على النحو التالى:

جدول (٣-٣) نتائج بارتجتن وشيلنج لكل من C_p , C_v بـ $\text{Calorie} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

للواء عند ضغط جوى واحد

T	C_v	C_p	γ
273°K	4.97	6.97	1.402
2273°K	6.55	8.54	1.302

للواء عند ضغط ٢٠٠ ضغط جوى

273°K	4.757	8.695	1.83
---------------------	-------	-------	------

ثالثاً : توضح التجارب ان قيم C_p و C_v للغازات احادية الذرة تتطبق تماماً مع الحسابات المتوقعة على اساس نظرية الميكانيكا التقليدية وهما

$$(C_p = 5 R/2 = 20.78) \quad , \quad (C_v = 3 R/2 = 12.45 \text{ J.mole}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1})$$

رابعا: بالنسبة للغازات التي جزيئاتها ثنائية الذرة تختلف نتائج التجارب عن القيم النظرية لكل من C_p , C_v , γ فبدلا من القيم النظرية

$$(\gamma = 1.4, C_p = 29.1 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}, C_v = 5 R/2 = 20.78 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1})$$

فإن القيم التجريبية تتراوح بين (26.4), (25.2) فيما يخص C_v , بين (28.8), (34.0) فيما يخص C_p , أما ثابت بواسون (γ) فيتراوح بين (1.35), (1.41).

خامسا: هناك اختلاف مشابه بالنسبة للغازات التي يشتمل كل جزئ من جزيئاتها على ثلاث ذرات أو أكثر.

من هذه النتائج يتضح أن الحسابات النظرية الخاصة بالغازات الفعلية أو الواقعية (الغير مثالية) والمبنية على خصائص الغاز المثالي خصوصا عند درجات الحرارة المرتفعة والضغط العالية سوف تكون غير صحيحة ويجب توخي الحذر عند تطبيقها في التطبيقات العملية الخاصة بالآلات الاحتراق ومسابيها حيث درجات الحرارة عالية بصورة ملموسة وكذلك ضغوط الغازات والابخرة.

ونحاول الآن أن ندرس كيف نستنتج نظريا قيم C_p , C_v (وبالتالي γ) بالنسبة للنوعيات المختلفة من الغازات.

من وجهة نظر الميكانيكا التقليدية يتم ذلك في إطار مفهوم العنوان التالي :

درجات الحرية لجزيئات الغاز المثالي وفرض بولتزمان للتجزئ المتساوي للطاقة :

إنشاء مناقشة نظرية الحركة الجزيئية للغازات وضع لنا أن جزيئات الغاز المثالي الاحادية الذرة تمتلك طاقة حركة انتقالية دون أي طاقة وضع نظرا لفرض إهمال أي تفاعلات بين جزيئات مثل هذا الغاز. وأن طاقة الحركة الانتقالية هذه تتمثل في الكميات

المتوسطة $[(\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2), (\frac{1}{2} m \bar{v}_y^2), (\frac{1}{2} m \bar{v}_z^2)]$ بمعنى ان كل جزيئ يخصه ثلاث درجات حرية تقابل الثلاث اتجاهات للحركة الانتقالية فى الحيز ذى الثلاث ابعاد . ولقد علمنا كذلك ان مجموع تلك الكميات الثلاثة عبارة عن :

$$\overline{\text{K.E.}} = (\frac{1}{2} m \overline{v_x^2}) + (\frac{1}{2} m \overline{v_y^2}) + (\frac{1}{2} m \overline{v_z^2}) = \frac{3}{2} kT \quad (3-30)$$

وكما اوضح كل من بولتزمان وماكسويل وجييز^١ بما ان ليس هناك أى تفضيل مُسبق بالنسبة لأى جزيئ من جزيئات الغاز ان يتحرك فى اتجاه معين دون اى اتجاه آخر معنى ذلك ان كل درجة حرية يكون من نصيبها بالتساوى ثلث الطاقة المتوسطة هذه $\frac{1}{2} kT = \frac{1}{3} (3/2 kT)$. وكما اشار بولتزمان يمكن تقسيم هذه النتيجة بمعنى ان كل درجة حرية اخرى خلا ف هذه الثلاث يكون من نصيبها جزء من الطاقة الداخلية تقابل حركة انتقالية او حركة دورانية او حركة ذنبية .. الخ .

ويسمى هذا الفرض فرض بولتزمان للتجزئ المتساو للطاقة وعلى هذا الاساس يكون مجموع الطاقة الداخلية (U) للجزيئات التى يشملها جزيئ جرامى واحد $(N = N_{\text{avo}})$ عبارة عن حاصل ضرب عدد درجات الحرية (η) فى عدد افوجاندر و (N_{avo}) فى الكمية المشتركة ($\frac{1}{2} kT$) :

$$\begin{aligned} \text{مول واحد (U)} &= (\eta) \cdot (N_{\text{avo}}) \cdot (\frac{1}{2} kT) \\ &= (\eta) \cdot (\frac{1}{2} \cdot N_{\text{avo}} K) \cdot (T) \\ &= \eta \cdot (R/2) \cdot T \end{aligned} \quad (3-31)$$

Gibbs^١

ولكن من (3-8) و (3-9) هذا يعنى :

$$C_v = \eta (R/2) \quad (3-32)$$

$$C_p = (\eta + 2) (R/2) \quad (3-33)$$

$$= (1 + 2/\eta) \quad (3-34)$$

وعلى ذلك فى اطار الميكانيكا التقليدية وفرض بولتزمان للتجزئ المتساو للطاقة فإن الحسابات النظرية توضح مايلى بالنسبة للغاز المثالى :

أ - اذا كان كل جزئ من جزيئاته احدى الذرة أى لديه ثلاث درجات حرية ($\eta = 3$) فإنه يتميز بأن :

$$C_v = \frac{3}{2} R = (1.5) (8.31) = 12.47 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p = \frac{5}{2} R = 20.78 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\gamma = (\frac{5}{2} R) / (\frac{3}{2} R) = 1.67$$

ب - اذا كان كل جزئ من جزيئاته ثنائى الذرة وتصورنا ان الجزئ يتحرك كجسيم بحركة انتقالية بثلاث ابعاد وان ذرتيه تدوران حول كل محور من الثلاث محاور المتاحة فان احداها لايشترك فى الطاقة ($\frac{1}{2} \cdot I \omega^2$) نظرا لصغر عزم القصور الذاتى. وبفرض اهمال الحركة الذنبية بينهما فإن ($\eta = 5$) . وعلى ذلك :

$$C_v = \frac{5}{2} R = 20.78 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p = (\frac{7}{2}) R = 29.10 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\gamma = 7/5 = 1.40$$

جدول (٣-٤) جدول يلخص قيم (C_p) , (C_v) , (ρ) لبعض الغازات عند ٢٩٣ كلفن وضغط جوي

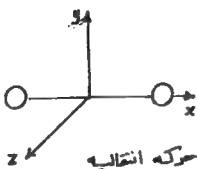
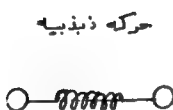
		$J/(\text{mole} \cdot ^\circ K)$		$J/(\text{mole} \cdot ^\circ K)$		$J/(\text{mole} \cdot ^\circ K)$		
γ		$C_p - C_v$		C_p		C_v		
نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	الغاز
								(غازات جزيئاتها أحادية الذرة) الهيليوم
١,٦٧	١,٦٧	٨,٣٢	٨,٣	٢٠,٨	٢٠,٨	١٢,٤	١٢,٥	
١,٦٧	١,٦٣	٨,٣٢	٨,٣	٢٠,٨	٢٠,٨	١٢,٤	١٢,٥	النيون
١,٦٧	١,٦٧	٨,٣٢	٨,٣	٢٠,٨	٢٠,٨	١٢,٤	١٢,٥	الأرجون
								(غازات جزيئاتها ثنائية الذرة البيروجين)
١,٤٠	١,٤١	٨,٣٢	٨,٤	٢٩,١	٢٨,٨	٢٠,٨	٢٠,٤	
١,٤٠	١,٤٠	٨,٣٢	٨,٣	٢٩,١	٢٩,١	٢٠,٨	٢٠,٨	النيتروجين
١,٤٠	١,٤٠	٨,٣٢	٨,٤	٢٩,١	٢٩,٤	٢٠,٨	٢١	الأكسجين
١,٤٠	١,٣٥	٨,٣٢	٨,٨	٢٩,١	٣٤,٠	٢٠,٨	٢٥,٢	الكلور
								(غازات جزيئاتها ثلاثية ذرات بغير الماء البرقية الغازية)
١,٣٣	١,٣١	٨,٣٢	٨,٤	٣٣,٣	٣٥,٤	٢٥	٢٧,٠	
١,٣٣	١,٠	٨,٣٢	٩,٢	٣٣,٣	٣٦,٨	٢٥	٢٧,٦	الميثان
١,٣٣	١,٣٠	٨,٣٢	٨,٥	٣٣,٣	٣٧	٢٥	٢٨,٥	ثاني أكسيد الكربون
١,٣٣	١,٢٠	٨,٣٢	٨,٥٧	٣٣,٣	٥١,٦	٢٥	٤٣,١	الأيثان



جزئ احدى الذرة

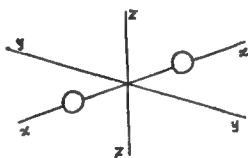
جزئ ثنائى الذرة

حركة ذبذبيه



حركة انتقاليه

حركة دورانيه



شكل (٣-٦): رسم توضيحي لدرجات الحريه المتاحة لبعض الجزيئات

ج- اذا كان كل جزئ من جزيئاته ثلاثى الذرة فان عدد درجات الحريه يمكن تبسيط تحديد قيمتها (η) بانها تساوى عدد الذرات فى الجزئ الواحد مضروباً فى عدد درجات الحريه للذرة الواحدة : ($\eta = 3 \times 3 = 9$) ولكن بالقياس على ماتيين لنا فى الفقرة (ب) ثلاث درجات تكون مشاركتها منها ضعيفة

$$\therefore C_v = \frac{6}{2} R = 24.9 \quad \text{J.mole}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$C_p = \frac{8}{2} R = 33.2 \quad \text{J.mole}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$\gamma = \frac{4}{3} = 1.33$$

والآن يتضح بالرجوع الى جدول (٣-٤) تبين النتائج التجريبية عن الحسابات النظرية في اطار الميكانيكا التقليدية كما ان هذه النظرية التقليدية لا تستطيع تقديم اى تفسير لتغير C_p , C_v لا بتغير كل من درجة الحرارة والضغط . ونود ان نضيف هنا ان عدم التوافق هذا تم ازالته فقط بنظرية ميكانيكا الكم ، ويمكن تلخيص ذلك بالقول بأن عند درجات الحرارة المعتادة تكون الطاقة الحرارية المتاحة لانزلال صغيرة لدرجة انها لا تستطيع ان تكون سببا في اثارة مستويات الطاقة المرتبطة بالحركة الذنبية داخل الجزيئات وبالتالي عدم امكانية استخدام الجزيئات الطاقة الحرارية لدرجة الحرية المقابلة .

ولقد اوضحت البحوث الخاصة بأطياف الاشعة دون الحمراء وجود الحركة الذنبية للذرات داخل الجزيء الأم هذا بجانب الحركة الدورانية وتدل على ان درجات الحرية في حالة الجزيء ثنائى الذرة هي فى الواقع سبعة (وليس خمسة او ستة) ولكن عند درجات الحرارة العادية خمسة فقط منها متاحة للغازات للتعامل بها . بينما الدرجتين الاخرتين للحرية لا يظهر مشاركتهما الا فى درجات الحرارة العالية .

مثال (٣-٤):

$$\text{وضح ان : } \gamma = (\ln P_1 - \ln P_0) / (\ln P_1 - \ln P_2) \text{ تؤدي الى}$$

$$\gamma = h_1 / (h_1 - h_2) .$$

الحل :

$$P_1 = P_0 [1 + (h_1/P_0)]$$

$$P_2 = P_0 [1 + (h_2/P_0)]$$

$$\gamma = \frac{\ln P_o + \ln(1 + \frac{h_1}{P_o}) - \ln P_o}{\ln P_o + \ln(1 + \frac{h_1}{P_o}) - \ln P_o - \ln(1 + \frac{h_2}{P_o})}$$

وعندما تكون (h_2/P_2) , (h_1/P_o) صغيرتين بدرجة كافية

$$\ln(1 + \frac{h_o}{P_o}) \approx \frac{h_1}{P_o} \quad , \quad \ln(1 + \frac{h_2}{P_o}) \approx \frac{h_2}{P_o}$$

$$\therefore \gamma = \frac{\frac{h_1}{P_o}}{\frac{h_1}{P_o} - \frac{h_2}{P_o}} = \frac{h_1}{h_1 - h_2} \quad (3-29)$$

الباب الرابع

القانون الثانى للديناميكا الحرارية
ودالة ضابطة التغير الديناميكي الحرارى "الانتروپيا"

The Second Law of Thermodynamics and Entropy

القانون الثانى للديناميكا الحرارية

ودالة ضابطة التغير الديناميكي الحرارى "الانتروبيا"

رأينا فى الباب الثالث أن القانون الاول للديناميكا الحرارية هو عبارة عن صورة من صُور قانون بقاء الطاقة وأنه ينص كذلك على التكافؤ ($W = J.Q$) بين الطاقة الحرارية (Q) والشغل الميكانيكى (W) . ولذلك فهو يسمح بأى عملية فى الطبيعة أن تتم مادامت تحافظ على الطاقة. ولكنه لا يستطيع أن يُفسر لنا سبب عدم حدوث عملية بذاتها مع أنها من جميع الوجوه تكون متفقة مع القانون الاول للديناميكا الحرارية تماما . او قانون بقاء الطاقة عموما . مثال ذلك :

- ١ - تسرى الطاقة الحرارية دائما من جسم "ساخن" الى جسم أبرد منه أى من جسم درجة حرارته (T) الى أى جسم آخر درجة حرارته ($T - \Delta T$) ومن المستحيل أن تسرى تلقائيا من جسم درجة حرارته (T) الى جسم درجة حرارته ($T + \Delta T$) .
- ٢ - عندما يسقط جسم كتلته (m) من ارتفاع (h) عن سطح الارض وتتحول طاقة وضعه (mgh) الى طاقة حركة ($\frac{1}{2}mv^2$) ويستقر على الارض لا يحدث مطلقا ان ينطلق الجسم تلقائيا ويرتفع ثانية الى المكان الذى سقط منه أصلا .
- ٣ - عندما تُخلط كمية من ملح الطعام (مثلا) مع كمية مناسبة من الماء داخل وعاء مغطى وتترك فترة لتذوب تماما لا يحدث مطلقا ان نحصل على ملح الطعام هذا منفصلا عن الماء تلقائيا .

هذه الامثلة وامثلة عديدة أخرى لاحصر لها نجد ان كل منها ينطلق في مسار ذى اتجاه معين وليس الاتجاه العكسى والسبيل الوحيد لتفسير هذا المملاك العام هو فى اطار مايعرف بالقانون الثانى للديناميكا الحرارية والذي كان للمهندس الفرنسى كارنو^١ الفضل فى التوصل اليه فى الفترة (١٨٢٤ - ١٨٣٢) .

وقد توصل كارنو لهذا بعد دراسة "نظرية" شاملة فى محاولة لمعرفة الاطار الذى يحدد مدى الاستفادة من الآلة الحرارية البخارية التى كان قد اخترعها نيوكومب فى (١٧١٢) وطورها وأضاف عليها من عبقريته التى وهب بها جيمس وات فى الفترة (١٧٦٣ - ١٧٨٢).

ويقصد بالآلة الحرارية هنا أى مجموعة فيزيائية متاح لها تبادل طاقة حرارية بين جزء منها وجزء آخر اضافة الى امكانية بذل شغل من مصدر خارجى . وأحد هذه الاجزاء ما اسماء كارنو المادة الفعالة (على سبيل المثال بخار ماء فى حالة الآلة البخارية بينما الهواء فى حالة آلة الاحتراق حيث يخلط بقليل من مادة قابلة للاشتعال مثل البنزين) وهى تكتسب طاقة حرارية من مصدر خارجى او تفقد جزء من الطاقة الحرارية الى جزا آخر من الآلة .

وتبعاً لنتائج كارنو - وبصياغة العالم الالمانى كلاوزيوس^٢ (١٨٣٤) - ينص القانون الثانى للديناميكا الحرارية على مايلى :

" من المستحيل ان تقوم أى آلة من تلقاء نفسها وبدون مساعدة من مصدر خارجى بنقل طاقة حرارية من جسم درجة حرارته منخفضة الى جسم آخر درجة حرارته أعلى من الجسم الأول " .

^١ Carnot

^٢ Clausius

ولكى يسهل تفهم دراسات كارنو النظرية نبدأ بسرد بعض المفاهيم التى أوضحها
كارنو كأساس لهذه الدراسات :

١ - المسار الديناميكي الحرارى والمسار العكسى له :

هو الاسلوب الذى يتم من خلاله تغير مجموعة من حالة تتميز بقيم محددة للدوال
الميكانيكية الحرارية (مثل الحجم والضغط ودرجة الحرارة والطاقة الداخلية وغيرها من
دوال أخرى) الى حالة أخرى تقابل قيم محددة أخرى لهذه الدوال (إما كلياً أو جزئياً).

ومثل هذه العملية الديناميكية الحرارية تسمى عملية قادرة على الانعكاسية إذا
اتصفت بإمكانية ان تتم بطريقة خلفية بمعنى أنها تعود مرة أخرى الى حالتها الأولى مُتَّبَعَةً
نفس المسار الديناميكي الحرارى الذى اوصلها الى حالتها الأخرى ولكن فى عكس الاتجاه
(بحيث ان كل خطوة عكسية من هذا المسار يمكن انعكاس اتجاهه). وبهذا يمثل ما
يسمى بالمسار العكسى .

٢ - " العمليات الديناميكية الحرارية الحلقية " . أو

" الدورة الديناميكية الحرارية الكاملة "

يقصد بالعملية الحلقية (أو الدوره) سلسلة من التغيرات الديناميكية الحرارية التى
تحدث للمادة الفعالة داخل الآلة الحرارية وتكون مصحوبة ببذل مقدار محدد من الشغل
بحيث ان تعود المادة الفعالة مرة ثانية الى الحالة الابتدائية التى كانت عليها .

^١ Thermodynamics Path and its Reverse

^٢ Thermodynamic Cycle

من الطريف أن كارنو أدخل هاذين المبدئين (مبدأ المسار ومبدأ الدورة) نتيجة لما شاهده من شرط وجود الماء اللازم لتشغيل ساقية مزرعة في مستوى عالي عن المستوى الذي يتم توصيل المياه اليه بغرض اصالح الزراعة .

وعلى اساس هاذين المبدئين نحاول الآن تلخيص عمل مايسمى بألة كارنو الحرارية النظرية^١ التي تعمل بدورة كارنو .

آلة كارنو :

هي آلة مثالية نظرية لايمكن تحقيقها بنسبة ١٠٠% في الواقع ولكنها لايسئقنى عنها لتفهم ما يحدث في الآلات الحرارية الفعلية .

وتتكون آلة كارنو من أربع اجزاء موضحة في شكل (١-٤):



شكل (١-٤): مكونات آلة كارنو المثالية

^١ Carnot's Theoretical Heat Engine

١ - اسطوانة قاعدتها رقيقة مصنوعة من مادة جيدة التوصيل بينما جدارها والمكبس المحكم الذى يتحرك داخلها مصنوعة جميعا من مادة عازلة تماما للحرارة .

ويوجد داخل هذه الاسطوانة المادة الفعالة التى يمكن ان تكتسب طاقة حرارية فيحدث لها تمدد وتنفج المكبس ضد حِمل ثابت . أو ان تفقد طاقة وحينئذ يحدث لها انضغاط بفعل الحِمل الثابت على المكبس . وكالمعاد سوف يُعتبر الشغل الذى تبذله المادة الفعالة لثناء تمددها كمية موجبة بينما يُعتبر الشغل المبذول من قِبل الحِمل على المكبس على المادة الفعالة لثناء انضغاطها كمية سالبة .

٢ - حوض حرارى يتميز بثبوت درجة حرارته (T_2) فلا تتغير مهما قُذِف فيه من طاقة حرارية من اى مصدر خارجى . كما انه يتميز بغطاء مصنوع من مادة جيدة التوصيل للحرارة .

٣ - منبع حرارى يتميز بثبوت درجة حرارته عند قيمة (T_1) مرتفعة بمقدار ملحوظ عن درجة حرارة الحوض الحرارى (T_2) مهما أُخذ منه من طاقة حرارية يكتسبها مصدر خارجى . وهذا المنبع الحرارى مغطى بمسطح مصنوع من مادة جيدة التوصيل .

٤ - منضدة عليها مسطح جاسئ مصنوع من مادة عازلة تماما للحرارة .

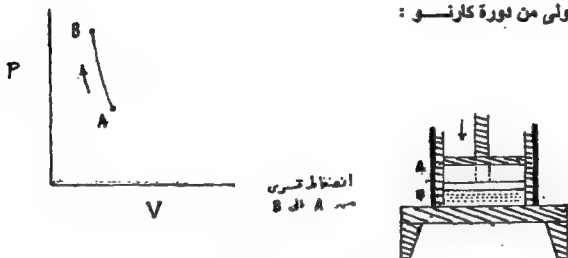
عمل آلة كارنو (دورة كارنو) :

يتمثل عمل آلة كارنو فى أربع خطوات يفرض حدوث سلسلة من التغيرات الديناميكية الحرارية المتصلة بالانعكاسية مكونة حلقة كاملة والتى تتكرر بنفس الطريقة طالما الآلة فى حالة تشغيل . واثناء كل دورة كاملة تكتسب المادة الفعالة كمية من الطاقة

الحرارية (Q_1) ثم تُقَدِّفُ بجزء منها (Q_2) للحصول على مقدار من الشغل (W) يتمثل - كما سيُتضح لنا - في الفرق ($Q_1 - Q_2$). وتُعرف النسبة بين (Q_1) و (W) بكفاءة آلة كارنو ويرمز لها بالرمز ϵ .

والخطوات الأربعة المكونة لدورة كارنو كما يلي :

الخطوة الأولى من دورة كارنو :



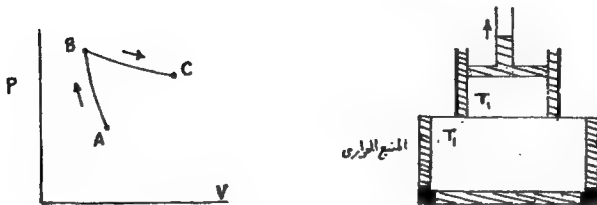
شكل (٤-٢): انضغاط قسري من A الى B.

بداية يُفترض أن الاسطوانة المحتوية على المادة الفعالة موضوعة على سطح الحوض الحرارى وبذلك تكون درجة حرارتها مساوية لدرجة حرارته . ثم تُنْقَلُ الى المنضدة العازلة ومعنى ذلك عدم امكانية دخول او خروج اى طاقة حرارية بالنسبة لداخل الاسطوانة اى أن أى تغير يحدث للمادة الفعالة يكون تغيراً قسرياً .

وتتمثل هذه الخطوة فى الدورة فى ضغط المكبس الى أسفل حتى تزداد درجة حرارة المادة الفعالة وتصبح مساوية لدرجة حرارة المنبع (T_1) وعلى ذلك يمثل هذا

التغير العسرى بالمنحنى (AB) على الرسم البياني فى شكل (٢-٤) حيث (B) تمثل الحالة التى وصلت إليها المادة الفعالة بدءاً من الحالة الاصلية لها الممثلة بنقطة (A) .

الخطوة الثانية من دورة كارنو :

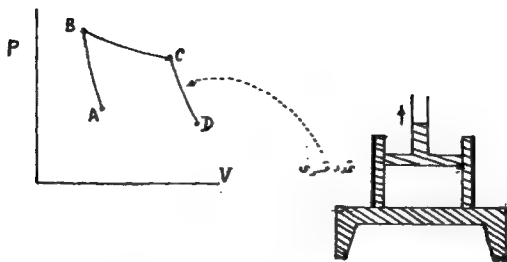


شكل (٢-٤): الخطوتين الاولى والثانية من دورة كارنو

تُقل الاسطوانة من المنضدة العازلة وتوضع على المنبع الحرارى ويسمح للمادة أن تتمدد مع ثبوت درجة الحرارة عند درجة (T_1) . فى هذا التمدد يتم للمادة اكتساب كمية (Q_1) من الطاقة الحرارية من المنبع الحرارى . ويمثل هذا التغير المتميز بثبوت درجة الحرارة المنحنى (BC) على الرسم البياني فى شكل (٣-٤) حيث (C) تمثل الحالة التى وصلت إليها المادة الفعالة فى هذه الخطوة (الثانية) بدءاً من الحالة الممثلة بنقطة (B) .

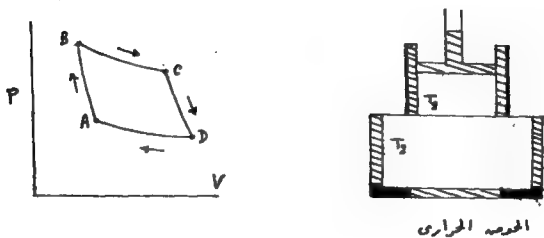
الخطوة الثالثة من دورة كارنو :

تُعاد الاسطوانة الى مسطح المنضدة العازلة مرة أخرى ويسمح للمادة الفعالة أن تتمدد قسرياً الى أن تنخفض درجة حرارتها وتصبح مساوية لدرجة حرارة الحوض الحرارى (T_2) ويمثل هذا التغير المنحنى (CD) من الرسم البياني فى شكل (٤-٤) وتمثل النقطة (D) الحالة التى آلت إليها المادة الفعالة .



شكل (4-4): الخطوات الاولى والثانية والثالثة من دورة كارنو.

الخطوة الرابعة (التي تكمل الدورة) من دورة كارنو :



شكل (4-5): الخطوات الاربعة المتتالية التي تتكون منها حلقة كارنو .

تراح الاسطوانة بعيدا عن المنضدة العازلة وتوضع على مسطح الحوض الحرارى حيث تضغط المادة الفعالة مع ثبوت درجة الحرارة عند درجة (T_2) . وباتمام هذا الانضغاط تكون المادة قد قذفت كمية (Q_2) من الطاقة الحرارية الى الحوض الحرارى . كما تصل بذلك الى نقطة (A) وهى الحالة الابتدائية التى كانت عليها قبل بداية الدورة .

العلاقة بين ما يكتسب (Q_1) وما يفقد (Q_2) من طاقة حرارية وما يُبذل من شغل فى دورة كارنو :

فى ضوء ما درسناه فى الباب الثالث يتضح لنا ان الشغل المبذول بواسطة المادة الفعالة أثناء تمددها من (V_B) الى (V_C) مع ثبوت درجة الحرارة عند (T_1) هو

$$\left(+ \int_B^C PdV \right) = (W)_{BC} \quad (4 - 1)$$

وهو المكافئ للمساحة التى بين المنحنى (BC) ومحور الحجم .

وبالمثل فان الشغل المبذول بواسطة المادة الفعالة أثناء تمددها قسريا من (V_C) الى (V_D) هو

$$\left(+ \int_C^D PdV \right) = (W)_{CD} \quad (4 - 2)$$

أى المكافئ للمساحة التى بين المنحنى (CD) ومحور الحجم .

أى أن مجموع الشغل المبذول بواسطة المادة الفعالة أثناء الخطوتين المصحوبتين
بتمدد المادة الفعالة في دورة كارنو تمدد (W) عبارة عن :

$$\begin{aligned}
 (W)_{\text{تمدد}} &= [(W)_{BC}^{T_1}] + [(W)_{CD}] \\
 &= \text{المساحة الكلية التي بين المنحنيين (BC), (CD) ومحور الحجم} \\
 &= [(\Delta Q)_{BC} - (\Delta U)_{BC}]^{T_1} + [(\Delta Q)_{CD} - (\Delta U)_{CD}]^{\text{حرى}} \\
 &= [Q_1 - 0] + [0 - (\Delta U)_{CD}] \\
 &= Q_1 - (\Delta U)_{T_1 \rightarrow T_2} \quad (4-3)
 \end{aligned}$$

وينفس الأسلوب فإن مجموع الشغل المبذول على المادة الفعالة أثناء الخطوتين
المصحوبتين بانضغاط المادة الفعالة في دورة كارنو انضغاط (W) عبارة عن :

$$\begin{aligned}
 (W)_{\text{انضغاط}} &= [(W)_{DA}^{T_2}] + [(W)_{AB}^{\text{حرى}}] \\
 &= \text{المساحة الكلية التي بين المنحنيين (AB), (DA) ومحور الحجم} \\
 &= [(\Delta Q)_{DA} - (\Delta U)_{DA}]^{T_2} + [(\Delta Q)_{AB} - (\Delta U)_{AB}]^{\text{حرى}} \\
 &= [Q_2 - 0] + [0 - (\Delta U)_{AB}] \\
 &= Q_2 - (\Delta U)_{T_2 \rightarrow T_1} \quad (4-4)
 \end{aligned}$$

$$= Q_2 - (-\Delta U)_{T_1 \rightarrow T_2} \quad (4-5)$$

وعلى ذلك من معادلتى (3-4) و (5-4) فإن محصلة الشغل المبذول بواسطة المادة الفعالة أثناء دورة كارنو دورة كارنو (W) عبارة عن :

$$(W)_{\text{دورة كارنو}} = (W)_{\text{مضط}} - (W)_{\text{تمد}}$$

- مساحة حلقة كارنو الناتجة على الرسم البياني

ومن معادلتى (3-4) و (4-4) تساوى ايضا :

$$(W)_{\text{دورة كارنو}} = [Q_1 - (\Delta U)_{T \rightarrow T_2}] - [Q_2 + (\Delta U)_{T_1 \rightarrow T_2}]$$

$$= Q_1 - Q_2 \quad (4-6)$$

أى ان محصلة الشغل المبذول أثناء دورة كارنو يساوى تماما محصلة كمية الطاقة الحرارية المكتسبة خلال الدورة أى الفرق بين كمية الطاقة الحرارية التى اكتسبتها المادة الفعالة من المنبع الحرارى عند درجة (T₁) مطروحا منها كمية الطاقة الحرارية التى فُتتتها المادة الفعالة الى الحوض الحرارى عند درجة (T₁) .

ولقد عرف كارنو ما أسماه بكفاءة الألة الحرارية المثالية (ε) على النحو التالى:

$$\epsilon = \left[\frac{\text{محصلة الشغل المبذول أثناء الدورة}}{\text{كمية الطاقة الحرارية التى اكتسبتها المادة الفعالة من المنبع الحرارى عند الدرجة المرتفعة (T_1)}} \right]$$

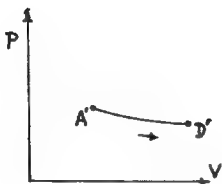
$$= [(W)_{\text{دورة كارنو}} / Q_1] = [(Q_1 - Q_2) / Q_1] \quad (4-7)$$

وبما ان دورة كارنو دورة مثالية فان كفاءة الآلة الحرارية التى تتمثل بهذه الدورة لايمكن لى آلة حرارية اخرى ان تتعدها فى تلك الكفاءة .

انعكاسية دورة كارنو والمضخة الحرارية (الثلاجة) :

مثما اشير قبل ذلك فقد لوضح كارنو ان انعكاسية الحلقة الكاملة تعنى ان كل خطوة فيها يمكن ان يتم اجراؤها فى الاتجاه العكسى وتتميز دورة كارنو بأن لها هذه الخاصية . والنمط العكسى لها نوضحه كما يلى :

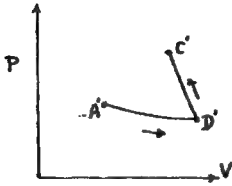
انعكاسية الخطوة الرابعة فى دورة كارنو :



شكل (٤-٦)

إذا بدئ بالمادة الفعالة عند النقطة الابتدائية (A') وسمح لها بأن تتمدد مع ثبوت درجة حرارتها عند (T_2) مع استمرار ذلك حتى تصل الى النقطة (D'). وعلى ذلك تكون المادة الفعالة قد اكتسبت كمية من الطاقة الحرارية (Q_2') من الحوض الحرارى .

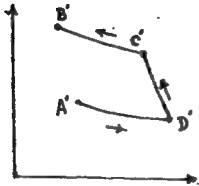
انعكاسية الخطوة الثالثة في دورة كارنو:



شكل (٧-٤)

تنقل الاسطوانة الى المنضدة العازلة
وتتم عملية انضغاط عسرى للمادة الفعالة
حتى ترتفع درجة حرارتها الى درجة
حرارة المنبع الحرارى (T_1) وتمثل
بالمندني ($D' C'$) وبذلك تصل المادة الى
الحالة (C') .

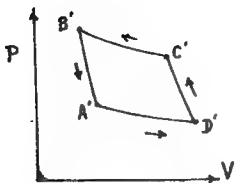
انعكاسية الخطوة الثانية في دورة كارنو:



شكل (٨-٤)

توضع الاسطوانة على المنبع الحرارى
الفعالة مع ثبوت درجة حرارتها عند درجة
(T_1) - وهى درجة حرارة المنبع الحرارى
- ويصاحب ذلك الانضغاط إذا ان المادة
الفعالة تنفذ كمية من الطاقة الحرارية
(Q_1) الى المنبع الحرارى . وهذه العملية
تمثل بالجزء ($C' B'$) .

انعكاسية الخطوة الاولى فى دورة كارنو:



شكل (٩-٤)

نتقل الاسطوانة الى المنضدة العازلة
ويسمح للمادة الفعالة ان تتمدد قسريا بدءا
من النقطة (B') حتى تصل الى النقطة
(A') حيث تكون درجة حرارتها انخفضت
نتيجة هذا التمدد القسرى الى ان وصلت
الى (T₂) درجة حرارة الحوض الحرارى.

خلال هذه الدورة المعكوسة تمثل مساحة الحلقة (A'D'C'B') الشغل المبذول منذ
بدايتها الى ان استكملت وتساوى (Q₁ - Q₂) .

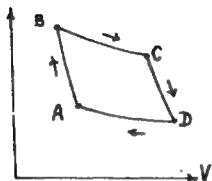
ونلاحظ هنا ان كمية الطاقة الحرارية (Q₂') التى اكتسبتها المادة الفعالة عند
الدرجة المنخفضة (T₂) خلال كل دورة كارنو معكوسة أقل من كمية الطاقة الحرارية
(T₁) . وهذا المطلوب هو اساس عملية " المضخة الحرارية " أو " التلاجة " حيث يبذل
شغل لاستخراج طاقة حرارية من داخل التلاجة فى درجة حرارة منخفضة وقذفها فى
النهاية الى الوسط المحيط بها فى درجة حرارة أعلى .

وبالطبع ما يهم المهندس وكذلك المستهلك بالنسبة لآلة التبريد هو النسبة بين كمية
الحرارة التى تستخلصها الآلة من المجموعة اى كمية الطاقة الحرارية (Q₂') التى
اكتسبتها المادة الفعالة عند الدرجة المنخفضة من الاشياء المراد تبريدها . الى الشغل الذى
يبذل لاستخلاصها من تلك الاشياء (Q₁' - Q₂') . وتسمى النسبة بينها بمعامل الأداء 'K)
أو (P) :

Coefficient of Performance 'K

$$\eta = K = \left[\frac{\text{كمية الحرارة التي تستخلص من المجموعة}}{\text{الشغل المبذول لاستخلاصها}} \right] \quad (4-8)$$

$$= Q_2' / (Q_1' - Q_2') \quad (4-9)$$



شكل (١٠-٤)

دورة كارنو في حالة ان المادة الفعالة غاز مثالي

نود الآن ان نستنتج تعبيراً لكفاءة آلة كارنو (ϵ) بدلالة كميات تقاس بسهولة . حيث (ϵ) تبعاً لمعادلة (4-7) عبارة عن :

$$\epsilon = 1 - (Q_2/Q_1) \quad (4-10)$$

وبفرض أن المادة الفعالة غاز مثالي . إذا بتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية على عينة المادة الفعالة المستخدمة في آلة كارنو المشتملة على (n) كيلوجرام جزيئي (راجع صفحة ٨٨):

$$\begin{aligned} Q_1 &= \left[0 + \int_B^C P.d.V \right] = \int_B^C \frac{nRT_1}{V}.dV \\ &= nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_B} \end{aligned} \quad (4-11)$$

$$\begin{aligned}
Q_2 &= \left[0 + \int_D^A P.dV \right] = \int_D^A \frac{nRT_2}{V}.dV \\
&= nRT_2 \ln \frac{V_A}{V_D} = -nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_A} \quad (4-12)
\end{aligned}$$

حيث الإشارة السالبة تقابل واقع أن كمية من الطاقة الحرارية قُذفتها المادة الفعالة . وبالتعويض في معادلة (4-10) عن (Q_1) ، (Q_2) :

$$\therefore \epsilon = 1 - \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\ln(V_D/V_A)}{\ln(V_C/V_B)} \quad (4-13)$$

ومرة أخرى بما أن المادة الفعالة هنا غاز مثالي فإن :

الانضغاط القسري للمادة الفعالة من (A) إلى (B) تمثله المعادلة :

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \quad (4-14)$$

وتمدها من (B) إلى (C) مع ثبوت درجة حرارتها عند (T_1) تمثله المعادلة :

$$P_B V_B = P_C V_C \quad (4-15)$$

وتمدها قسريا من (C) إلى (D) تمثله المعادلة :

$$P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma \quad (4-16)$$

بينما انضغاطها من (D) الى (A) مع ثبوت درجة الحرارة (T_2) تمثله المعادلة :

$$P_D V_D = P_A V_A \quad (4-17)$$

وبمساواة حاصل ضرب الجانب الايمن من كل من هذه المعادلات الاربعة السابقة

بحاصل ضرب الجانب الايسر من كل منها نحصل على :

$$(P_A V_A)^{\gamma} . (P_B V_B) . (P_C V_C)^{\gamma} . (P_D V_D) = (P_B V_B)^{\gamma} . (P_C V_C) . (P_D V_D)^{\gamma} . (P_A V_A)$$

$$\therefore V_A^{\gamma-1} . V_C^{\gamma-1} = V_B^{\gamma-1} . V_D^{\gamma-1}$$

$$\therefore (V_C/V_B)^{\gamma-1} = (V_D/V_A)^{\gamma-1}$$

$$\therefore \ln (V_D/V_A) = \ln (V_C/V_B) \quad (4-19)$$

إذا بالتعويض من معادلة (4-19) في معادلة (4-13):

$$\therefore \epsilon = 1 - (T_2/T_1) = \text{كفاءة آلة كارنو النظرية} \quad (4-20)$$

ومن هذه النتيجة بالنسبة لآلة كارنو النظرية يتبين لنا مايلي :

(١) لا يوجد آلة حرارية كفاءتها اكبر من كفاءة آلة عكسية تعمل بنفس الحدود من درجتى الحرارة.

(٢) بصرف النظر عن طبيعة المادة الفعالة فى الآلة فإن جميع الآلات الحرارية العكسية التى تشتغل بين نفس الحدود من درجتى الحرارة لها نفس الكفاءة .

واستناد لُورْد كِلْفِن من هذه الحقيقة وقدم مقياساً جديداً هو :

المقياس المطلق لدرجة الحرارة :

أسماء لورد كلفن كذلك لانه لايعتمد على طبيعة اى مادة إذ نعلم جميعا ان كل الترمومترات الأخرى تعتمد فى أداء عملها على خاصية فيزيائية معينة للمادة المستخدمة فى أى من تلك الترمومترات . فمثلا :

- الترمومتر الزئبقي يعتمد على معامل التمدد الحجمى للزئبق ومعامل التمدد الحجمى للزجاج .
 - الترمومتر الغازى ذى المستودع ثابت الحجم يعتمد على معامل زيادة ضغط الغاز بزيادة درجة الحرارة .
 - الترمومتر البلاتينى يعتمد على معامل ازدياد المقاومة الكهربائية للبلاتين مع درجة الحرارة .
 - ترمومتر الأزواج الحرارى يعتمد على تغير القوى الدافعة الكهربائية الناتجة من وجود فرق فى درجتى حرارتى وصلتين كل منهما مكونة من معدنين متلاحمين مع تغير هذا الفرق .
- أما المقياس المطلق الذى فكر فيه كلفن فمرتبط بالعلاقة الخاصة بكفاءة آلة كارنوالتي بدورها لاتعتمد الا على درجات الحرارة التى تشتغل فى حدودها .
- من معادلة (4-20)

$$\therefore \epsilon = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4-21)$$

$$\therefore \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (4-22)$$

معنى ذلك أن درجة الصفر المطلق ($T_2 = 0$) تقابل الشرط أن الكفاءة تساوى الوحدة ($\epsilon = 1$) لأن في هذه الحالة كمية الطاقة الحرارية (Q_2) المقذوفة من المادة الفعالة إلى الحوض الحرارى تساوى صفراً وبالتالي فإن كل كمية الطاقة الحرارية التى اكتسبتها المادة الفعالة من منبع الحرارى قد تحولت إلى شغل . وحيث أنه من غير الممكن الحصول على قدر من الشغل أكبر من (Q_1) إذا ($T_2 = 0$) هى أدنى درجة حرارة مطلقة ممكن الوصول إليها . وهذا أيضاً لا يعتمد على أى خاصية لأى مادة من معادلة (4-20) يمكننا أيضاً أن نعبر عن الكفاءة (ϵ) لآلة كارنو الحرارية المثالية على أنها دالة (f) لدرجتى الحرارة التى تشغل فى حدودهما أى أن :

$$\epsilon = f(T_1, T_2) \quad (4-23)$$

$$1 - (Q_2/Q_1) = f(T_1, T_2)$$

وبما أن (Q_2/Q_1) دالة لدرجتى الحرارة (T_1, T_2) لابد وأن تكون (Q_1/Q_2) هى الأخرى دالة لهما :

$$\therefore Q_1/Q_2 = f'(T_1, T_2) \quad (4-24)$$

وبالمثل لآلة حرارية تشغل بين الدرجتين (T_2, T_3)

$$Q_2/Q_3 = f'(T_2, T_3) \quad (4-25)$$

وفى حالة ما إذا كانت الدرجتان هما (T_1, T_3) - إذ لا شئ يمنع ذلك مسبقاً :

$$\therefore Q_1/Q_3 = f'(T_1, T_3) = (Q_1/Q_2) \cdot (Q_2/Q_3)$$

أى أن :

$$f'(T_1, T_3) = f'(T_1, T_2) \cdot f'(T_2, T_3) \quad (4-26)$$

حيث الجانب الأيسر من هذه المعادلة يظهر فيه (T_3, T_1) ولا تظهر (T_2) بينما تظهر مرتين في الجانب الأيمن . هذا يعنى ضرورة اختيار الدالة (f') بما يحقق اختفاء (T_2) وهذا يتأكد اذا ما اختيرت الدالة (f') على الصورة :

$$f'(T_1, T_2) = [\phi(T_1)] / [\phi(T_2)] \quad (4-27)$$

$$f'(T_2, T_3) = [\phi(T_2)] / [\phi(T_3)] \quad (4-28)$$

وهكذا تتحقق معادلة (4-26).

وكون أن هذا الاختيار للدالة (f') بدلالة الدالة (ϕ) له مغزى هام إذ أن :

$$Q_1/Q_2 = f'(T_1, T_2) = [\phi(T_1)] / [\phi(T_2)]$$

وحيث أن صورة (ϕ) لا تعلمها إذاً يمكن أن نعتبرها أنها تمثل درجة الحرارة نفسها بمعنى $(\phi(T) = T)$

$$\therefore Q_1/Q_2 = T_1/T_2 \quad (4-29)$$

وعلى هذا يتميز المقياس المطلق لدرجة الحرارة بأن نسبة أى درجتين عليه تساوى تماماً نسبة كمية الطاقة الحرارية المكتسبة إلى كمية الطاقة الحرارية التى تنفذها المادة الفعالة فى آلة حرارية تعمل بين هاتين الدرجتين .

ويمقارنة هذه النتيجة بمعادلة (4-20) نلاحظ أن درجة الحرارة على المقياس الغازى تقابل الدرجة المطلقة على مقياس كلفن وكما اشير قبل ذلك حيث أنه من المستحيل الحصول على طاقة من الآلة اكبر مما تحصل هى عليه من المتبوع الحرارى فإن (T_2)

لا يمكن ان تكون سالبة بالنسبة لآلة كارنو معنى ذلك ان $(T_2 = 0)$ هي الحد الأدنى لها وتمثل درجة الصفر المطلق . وبالتبع هذا الصفر المطلق لا يعتمد على طبيعة اى مادة.

مثال (١-٤):

آلة كارنو تستمد كمية من الطاقة الحرارية مقدارها ١٩٠٠ جول من منبع حرارى عند درجة ٥٥٠ درجة كلفن وتنفذ بجزء منها الى حوض حرارى عند درجة ٣٧٠ درجة كلفن . احسب :

(أ) مقدار الطاقة الحرارية التى تنفذها الآلة .

(ب) مقدار الشغل المبذول . (ج) كفاءة الآلة .

(د) معامل الأداء فى حالة تشغيل الآلة بإسلوب عكسى .

الحل :

(أ)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

إذا كمية الطاقة الحرارية التى تنفذ بها (Q_2) الآلة خلال الدورة عبارة عن

$$Q_2 = (1400) \cdot (370/550) = 1278.2 \text{ J}$$

(ب) مقدار الشغل المبذول (W) اثناء الدورة عبارة عن الفرق $(Q_1 - Q_2)$

$$\therefore W = 1900 - 1278 = 622 \text{ J}$$

(جـ) كفاءة الآلة (ϵ) عبارة عن النسبة $(W)/(Q_1)$:

$$\therefore \epsilon = 622/1900 = 0.33 = 33\%$$

$$K = Q_2/W = 1278/622 = 2.1 \quad (\text{د})$$

مثال (٢-٤):

وضح العلاقة بين كفاءة آلة حرارة (ϵ) وبين معامل الأداء (K) لمضخة حرارية (تلاجة) تشتغل بالدورة العكسية للآلة الحرارية بين درجتى الحرارة $(T_1), (T_2)$.

الحل :

$$\therefore \epsilon = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$K = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

$$\therefore \epsilon.K = \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}\right) \cdot \left(\frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}\right) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

مثال (٤-٣):

افرض ان (T_2) فى آلة كارنو تساوى ٢٨٠ درجة كلفن وان كفاءتها تساوى ٠,٤ . فاذا اريد زيادة كفاءتها الى ٠,٥ مع ثبوت (T_2) . ما مقدار الزيادة فى درجة حرارة المنبع الحرارى ؟

الحل :

$$\begin{aligned}\epsilon &= 0.4 = 1 - \frac{T_2}{280} & \therefore 0.6 &= \frac{T_2}{280} \\ \epsilon' &= 0.5 = 1 - \frac{T_2}{280 + \Delta T_1} & \therefore 0.5 &= \frac{T_2}{280 + \Delta T_1} \\ 1.2 &= 1 + \frac{\Delta T_1}{280} & \therefore \Delta T_1 &= 56^\circ K\end{aligned}$$

مثال (٤-٤) :

على فرض أن كفاءة دورة كارنو تساوى ٠,٢٦٧ بين نقطة تجمد الماء (T_F) ونقطة غليانه (T_B) ، وعلى فرض ان هاتين النقطتين بينهما مائة درجة ، استنتج مايقابل هاتين النقطتين (x) ، ($x + 100$) على المقياس المطلق لدرجات الحرارة .

الحل :

$$\epsilon = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad \therefore 0.267 = \frac{(x - 100) - x}{(x + 100)}$$

$$\therefore x = 274.5^\circ K \quad , \quad (100 + x) = 374.5^\circ K$$

مثال (٤-٥):

ثلاجة منزلية درجة الحرارة داخلها تساوى ٢٥٥ درجة كلفن بينما درجة حرارة الغرفة الموجودة فيها الثلاجة ٣١٥ درجة كلفن . احسب معامل الاداء لهذه الثلاجة (K) .

الحل :

$$K = Q_2' / W' = T_2 / (T_1 - T_2) \\ = 255 / (315 - 255) = 255 / 60 = 4.3$$

وهذه النتيجة معناها انه ببذل طاقة كهربائية (شغل) مقدارها واحد جول يتم استبعاد طاقة حرارية مقدارها ٤,٣ جول من داخل الثلاجة (نظريا بما يتفق مع دورة كارنو العكسية) .

مثال (٤-٦) :

ثلاجة منزلية مطلوب امكانية الحصول منها على مكعبات ثلج وذلك بانتزاع كمية من الطاقة الحرارية قدرها 2×10^5 جول من داخلها حيث درجة حرارة ٢٦٠ كلفن الى خارجها حيث درجة الحرارة ٣٠٠ كلفن . احسب اقل كمية من الشغل اللازم بذله (W') لتحقيق ذلك .

الحل :

$$K = Q_2' / W' = (2 \times 10^5) / W' = 260 / (300 - 260) \\ \therefore W' = 3.4 \times 10^4 \text{ J}$$

المضخة الحرارية :

المضخة الحرارية تعمل عمل التلاجة بالضبط ولكن بدلا من وضعها داخل المبنى فهي توضع خارج المبنى حيث يتم استخلاص كمية من الطاقة الحرارية (Q_2') من الهواء الجوى خارج المبنى والقذف بكمية أخرى من الطاقة الحرارية (Q_1') الى داخله حتى يتم تسخينه المبنى .

وفى هذه الحالة تكون نسبة التدفئة (H_r) عبارة عن :

$$H_r = Q_1' / W' = 1 / \epsilon = T_1 / (T_1 - T_2) \quad (4-30)$$

فمثلا اذا كانت درجة الحرارة خارج المبنى سبع درجات مئوية (280° كلفن) ودرجة الحرارة داخل المبنى 32° درجة مئوية (305° كلفن) فان

$$H_r = Q_1' / W' = 305 / (305 - 280) = 12.2$$

معنى ذلك " نظريا " إمكانية سحب كمية من الطاقة الحرارية مقدارها 11.2 جول من الهواء البارد خارج المبنى وقذف كمية من الطاقة الحرارية داخله مقدارها 12.2 جول وذلك ببذل شغل ميكانيكى قدره واحد جول لتشغيل مجموعة ضغط الهواء (علما الذى يحدث هو انه ببذل جول واحد كشغل ميكانيكى يتم قذف 3 جول كطاقة حرارية داخل المبنى) .

مثال (٤-٧):

فى دورة كارنو (T_1) تساوى 410° كلفن ، (T_2) تساوى 290° كلفن بينما (Q_1) تساوى 550 سعرا . احسب مايلى :

(أ) الشغل الذى يبذله الغاز (المادة الفعالة) أثناء التمدد المتميز بثبوت درجة الحرارة (T_1) .

(ب) كمية الحرارة التى تتدفقها المادة الفعالة أثناء انضغاطها مع ثبوت درجة الحرارة عند (T_2) .

(ج) الشغل المبذول على الغاز أثناء الانضغاط المتميز بثبوت درجة الحرارة عند (T_2) .

الحل :

(أ) بالرجوع الى شكل (٤-٦) وبالاستفادة من معادلة (4-3) :

$$Q_1 = (W_{BC})^{T_1} = 550 \times 4.2 = 2310 \text{ J}$$

$$(W_{DA})^{T_2} = Q_2, \quad (\text{ب})$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{Q_2}{Q_1} &= \frac{T_2}{T_1}, \quad \therefore Q_2 = \left(\frac{290}{410}\right) \cdot (2310) = 1634 \text{ J} \\ &= \left(\frac{29}{41}\right)(550) = 389 \text{ Calories} \end{aligned}$$

$$\therefore W_{DA} = 1634 \text{ J} \quad (\text{ج})$$

الى هذه النقطة استعرضنا القانون الثانى للديناميكا الحرارية فى صورة نص لفظى دون التعبير عنه فى صورة معادلة رياضية كما هو الحال فى معظم القوانين الفيزيائية . ولهذا الغرض نحتاج الى كمية فيزيائية يمكن ان نقيس بها امكانية مجموعة ما على اداء شغل .

ولقد وُفق كل من راتكين (١٨٥١)^١ و كلاوزيوس (١٨٥٤) فى تحقيق ذلك بالاستفادة من نتائج كارنو والخاصة باداء الآلة الحرارية النظرية التى درسناها باستقاضة. فتم تعريف دالة جديدة يرمز لها بالرمز (S) واختار لها كلاوزيوس اسم "دالة ضابطة التغير الديناميكي الحرارى أو الانتروبيا (بدلا من اسم "الدالة الديناميكية الحرارية" الذى اقترحه راتكين) .

وكما درسنا قبلا فإنه لاتمام دورة كارنو بأربع عمليات متتابة ونقسم بالانعكاسية فإن اثنتين منهما متميزتان بثبوت درجة الحرارة عند قيمتين متباينتين (T_2, T_1) بينما العمليتان الأخرتان قسريتان لايتميزهما عدديا أى قيم . وبما أن كل تغير قسرى منهما يفصل بين تغيرين احدهما تم فيه اكتساب كمية من الطاقة الحرارية (Q_1) اثناء ثبوت درجة الحرارة عند (T_1) بينما الآخر تم فيه قذف كمية من الطاقة الحرارية (Q_2) اثناء ثبوت درجة الحرارة عند (T_2) وان فى حالة هذه الحلقة التى تتصف بالانعكاسية فإن :

$$Q_2/T_2 = Q_1/T_1 \quad (4-22)$$

^١ Rankine

وبما ان الغرض الاساسى للآلة الحرارية هو الحصول على أقصى شغل من كمية الطاقة الحرارية لكل وحدة انحدار فى درجة الحرارة فمعنى هذا ان حاصل القسمة (Q/T) أو بمعنى آخر التكامل $(\int (dQ/T))$ هو كمية بالغة الاهمية فى نظرية الآلة الحرارية .

فى معادلة (4-22) بما ان (Q_1) طاقة حرارية مكتسبة بواسطة المادة الفعالة بينما (Q_2) طاقة حرارية تم تفنقها بواسطتها . معنى هذا

$$Q_1/T_1 = - (Q_2/T_2) \quad (4-30)$$

والاشارة السالبة أُضيفت الى (Q_2/T_2) حتى نُعبر عنها فى صورة زيادة فى الانتروبيا

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0 \quad (4-31)$$

هذا بالنسبة لدورة كارنو .

وكما اوضح كلاوزيوس فان اى دورة تتصف بالانعكاسية يمكن تمثيلها كمجموع للعديد من دورة كارنو . إذًا بتعميم (4-31) لأى دورة عكسية يتحقق الشرط التالى :

$$\Delta S = \sum Q_i/T_i \quad (4-32)$$

$$\Delta S = \oint dQ/T \quad \text{أو} \quad (4-33)$$

حيث يشير الرمز (\oint) الى ان عملية التكامل تجرى على مدى الدورة بالكامل .
بينما (dQ) هي كمية الطاقة الحرارية المتناهية في الصغر التي تبادلتها المجموعة عند درجة (T) .

ونلاحظ من (4-33) ان قيمة التكامل

$$\left(\int_1^2 (dQ / T) \right)$$

على مسار ما من حالة (1) الى حالة (2) سوف تساوى قيمة التكامل على اى مسار آخر
من (1) الى (2) ، ومعنى ذلك انه بالرغم من أن

$$\left(\int_1^2 dQ \right)$$

ليست مستقلة عن المسار فإن التغير في دالة ضابطة التغير

$$\left(\int_1^2 (dQ / T) \right)$$

مستقلة عنه .

وتعتبر معادلة (4-33) من أهم قوانين الفيزياء ويمكن اعتبارها جزئيا على انها
تعبيرا عن القانون الثانى للديناميكا الحرارية . وهى بهذه الصورة خاصة للعمليات
العكسية (اى المثالية) فقط . ولكن واقع الأمر يدلنا على ان جميع العمليات الطبيعية
عمليات لا عكسية . وهذا يؤدي الى نتيجة هامة هي أن في هذه الحالة يكون التغير في
الانثروبيا بالزيادة كما يتضح مما يلى :

رأينا ان مجموعة الآلة الحرارية تتكون من ثلاث اجزاء هي:

المادة الفعالة - المنبع الحرارى - الحوض الحرارى .

المادة الفعالة :

وهذه فى نهاية كل دورة تعود الى حالتها التى بدأتها ومعنى ذلك ان التعبير فى الانتروبيا الخاصة بها بعد كل دورة عبارة عن :

$$\text{صفرًا} - \text{مادة فعالة} (\Delta S)$$

المنبع الحرارى :

الذى يفقد خلال كل دورة كمية من الطاقة الحرارية (Q_1) عند درجة (T_1) أى الزيادة فى الانتروبيا الخاصة به عبارة عن :

$$(\Delta S)_{\text{منبع حرارى}} = - (Q_1/T_1)$$

الحوض الحرارى :

الذى يكتسب كمية من الطاقة (Q_2) عند درجة (T_2) أى أن الزيادة فى الانتروبيا الخاصة به عبارة عن :

$$(\Delta S)_{\text{حوض حرارى}} = + (Q_2/T_2)$$

أى أن الآلة كمجموعة متكاملة فى كل دورة تتغير الانتروبيا الخاصة بها بمقدار $(\Delta S)_{\text{آلة}}$ عبارة عن :

$$(\Delta S)_{\text{آلة}} = 0 + [- (Q_1/T_1)] + [+ (Q_2/T_2)]$$

$$= (Q_2/T_2) - (Q_1/T_1) \quad (4-34)$$

ولكن بما ان هذه الآلة غير مثالية فإن :

$$\therefore (\epsilon)_{\text{آلة}} < (\epsilon)_{\text{آلة كارنو}}$$

$$\therefore [(Q_1 - Q_2) / Q_1] < [(T_1 - T_2) / T_1]$$

$$\therefore [1 - (Q_2/Q_1)] < [1 - (T_2/T_1)]$$

$$\therefore (Q_2/Q_1) > (T_2/T_1) \quad , \quad \therefore (Q_2/T_2) > (Q_1/T_1)$$

$$\therefore (Q_2/T_2) - (Q_1/T_1) > 0$$

$$\therefore (\Delta S)_{\text{آلة}} > 0$$

وعلى ذلك تأخذ معادلة (4-33) الصورة العامة :

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad (4-35)$$

أى ان لجميع العمليات الغير عكسية فإن التغير فى الانتروبيا لمجموعة ما عبارة عن كمية موجبة أى أن انتروبيا المجموعة فى ازدياد . وهذه النتيجة حقيقة لاشك فيها سواء هذه العمليات الغير عكسية تمثل دورة أو حلقة عمليات متتالية أو عمليات مفردة .

وعلى ذلك يمكننا تلخيص خصائص دالة ضابطة التغير أو الانتروبيا (S) فيما

يلى:

أ - لا تتغير قيمة الانتروبيا لمجموعة ما أثناء أى تغير ديناميكى حرارى عسرى ولذلك يطلق على التغيرات العسرية اسم "التغيرات ذات قيم الانتروبيا الثابتة" وذلك لأنها

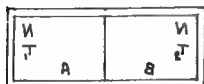
Isentropic

تكون غير مصحوبة بأى تبادل حرارى ($dQ = 0$) ييسن المجموعة والوسط المحيط بها . ويشترط عدم وجود قوى احتكاك خارجية او داخلية (مثل قوى اللزوجة) أثناء عمليات التمدد والانضغاط القسرية . وإذا لم يتحقق هذا الشرط تزيد قيمة الانتروپيا بما يساوى حاصل قسمة الطاقة الحرارية المكافئة للشغل المفقود فى الاحتكاك على درجة الحرارة المطلقة .

ب - دائما تزداد قيمة هذه الدالة (S) لأى مجموعة ككل مادام هناك تبادل حرارى بين اجزائها نتيجة الاختلاف فى درجات الحرارة داخل المجموعة .

ج - لا يعتمد التغير فى الانتروپيا (ΔS) على المسار الذى تسلكه مجموعة أثناء تغيرها من حالة ابتدائية (١) الى نهائية (٢) ولكن يعتمد فقط على طبيعة كل من الحالتين.

د - دالة الانتروپيا تبعا للمفهوم الفيزيائى مرتبطه ارتباطا مباشرا بالاحتمالية الاحصائية بخصوص تواجد مجموعة ما فى حالة ديناميكية حرارية معينة .



شكل (١١-٤)

ولتوضيح هذا المفهوم لنفرض ان وعاء معزول حراريا تماما عن الوسط المحيط به وأن حيزه مقسم الى جزئين (A, B) بواسطة غشاء رقيق للغاية من مادة جيدة التوصيل الحرارى بحيث يسمح بتبادل حرارى تام بين جزئيه .

فى البداية نفرض أن الجزء (A) يحتوى عدد (N) من جزيئات غاز ما فى درجة حرارة (T_1) وان الجزء (B) يحتوى نفس العدد (N) من جزيئات نفس الغاز ولكن فى درجة حرارة (T_2) اصغر من (T_1) .

بمفهوم الانتروبيا كخاصية ماكروميكوية ديناميكية حرارية فان هذا الوعاء بما يحتويه كمجموعة متكاملة تتميز إنا بقيمة محددة من الانتروبيا .

فى نفس الوقت - فى ضوء ما درسناه فى الباب الثانى - فان كل قسم من قسمى الوعاء يشتمل على توزيع ماكسويل الاحصائى للجزيئات تبعاً للسرعات بحيث ان التوزيع الاكثر احتمالية فى الجزء (A) يختلف تماماً عن ما يقابله فى الجزء (B) من الوعاء بحيث

$$(dN_v)_A = \left(\frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{kT_1}} dv \right)_A \quad (4-36)$$

$$(dN_v)_B = \left(\frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{kT_2}} dv \right)_B \quad (4-37)$$

ومعنى ذلك فان القسم (A) يشتمل على جزيئات سرعاتها وطاقتها فى المتوسط اكبر بفارق ملحوظ عن مايشتمل عليه القسم (B) حيث درجة الحرارة (T_2) اصغر من (T_1) .

بالطبع فى حالة عدم تواجد الفاصل الرقيق بين هاتين التوزيعين فان احتمالية تواجد الغاز على مثل هذه الصورة تكون ضئيلة للغاية. وايضا الخبرة العملية تدلنا على

انه بعد فترة من الوقت يتم التبادل الحرارى بين القسمين عن طريق التوصيل الحرارى خلال الغشاء الفاصل ويحدث الاتزان الحرارى بمعنى ان كتلة الغاز الكلية فى قسمى الوعاء تصبح لها درجة حرارة مشتركة (T) عند قيمة ما بين الدرجتين (T_1) و (T_2) .
وسريان الطاقة الحرارية من القسم (A) الى القسم (B) بهذا الاسلوب يؤدي إذا الى زيادة اجمالية فى انتروپيا هذه المجموعة ككل ويقابلها على مستوى الاحتمالية الاحصائية الجزيئية توزيع ماكسويل جديد للسرعات بما يقابل درجة الحرارة المشتركة وهو اكثر التوزيعات احتمالا للوصول اليه وذلك بالنسبة لكيفية توزيع طاقة الغاز الكلية على جميع جزيئاته $(2N)$.

النتيجة الاجمالية لهذا كله هو ان المجموعة الفيزيائية التى نتحدث عنها تغيرت من حالة متصفة باحتمالية تواجد ضئيلة جدا الى احتمالية تواجد اكبر مايمكن أى أن الذى حدث هو تزامن زيادة كميتين فيزيائيتين بمعنى زيادة الانتروپيا (S) وبراقتها زيادة الاحتمالية (w) الاحصائية لتوزيع الجزيئات تبعاً لسرعاتها وطاقاتها .

ونتيجة لهذا التزامن اقترح بولترمان (وثبت صحة هذا) وجود علاقة فيزيائية مباشرة بين (S), (w) أى أن رياضيا :

$$S \propto \ln(w)$$

وللوصول الى الصورة التى عليها هذه الدالة (f) لنفترض ان مجموعتين مستقلتين تماما (مثل القسمين (A) و (B) فى شكل (٤-١١) تتميزان بقيمتين (S_1) و (S_2) لدالة الانتروپيا بينما الاحتمالية الاحصائية لكل منهما فى المقابل عبارة عن (w_1) و (w_2) .

وعند انضمام المجموعتين لتكوين مجموعة مشتركة فإن (S) وهى دالة الانتروپيا لها ستكون بالطبع عبارة عن المجموع $(S_1 + S_2)$ بينما الاحتمالية الاحصائية (w) لهذه

المجموعة المشتركة تكون عبارة عن حاصل الضرب $(w_1 \cdot w_2)$ للتوزيعين المستقلين قبل عملية انضمامهما . أى أن :

$$(S_1 + S_2) = f(w_1 \cdot w_2) \quad (4-38)$$

$$\therefore f(w_1) + f(w_2) = f(w_1 \cdot w_2) \quad (4-39)$$

فإذا أجريت عملية تفاضل جزئى على كل من جانبي معادلة (4-39) بالنسبة للاحتتمالية (w_1) واعتبار (w_2) ثابت :

$$w_2 \frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w_1} = \frac{\partial f(w_1)}{\partial w_1} \quad (4-40)$$

ومرة أخرى باجراء عملية تفاضل جزئى على كل من جانبي معادلة (4-40) بالنسبة للاحتتمالية (w_2) واعتبار (w_1) ثابت إذا :

$$\frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w_1} + w_2 w_1 \frac{\partial^2 f(w_1 w_2)}{\partial w_1 \partial w_2} = 0 \quad (4-41)$$

أما إذا بدأنا باجراء التفاضل الجزئى على معادلة (4-39) بالنسبة للاحتتمالية (w_2) مع اعتبار (w_1) ثابت . ثم أتبعنا ذلك باجراء التفاضل الجزئى على جانبي المعادلة الناتجة حينئذ بالنسبة للاحتتمالية (w_1) واعتبار (w_2) ثابت فإننا نحصل على :

$$\frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w_2} + w_2 w_1 \frac{\partial^2 f(w_1 w_2)}{\partial w_1 \partial w_2} = 0 \quad (4-42)$$

$$\therefore \frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w_2} = \frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w_1} = \frac{\partial f(w)}{\partial w} \quad (4-43)$$

وبذلك نعطينا أى من المعادلتين (4-41) و (4-42) مايلى :

$$w \frac{\partial^2 f(w)}{\partial w^2} + \frac{\partial f(w)}{\partial w} = 0 \quad (4-44)$$

وبوضع

$$\frac{\partial f(w)}{\partial w} = y \quad (4-45)$$

تصبح معادلة (4-44) كما يلى :

$$\begin{aligned} \frac{dy}{y} &= - \frac{dw}{w} \\ \therefore \int \frac{dy}{y} &= \int - \frac{dw}{w} \\ \therefore \ln(yw) &= \text{const} - \tan-t \\ \therefore yw &= \text{constant } (K') \end{aligned} \quad (4-46)$$

وبالتعويض عن (y) من معادلة (4-46) فى معادلة (4-45)

$$w \frac{df(w)}{dw} = k'$$

$$k' \ln w = f(w) = S \quad \text{و} \quad S = k' \ln w \quad (4-47)$$

وهذه النتيجة بعد ايجاد مايساويه الثابت (المجهول) - k' - تسمى معادلة بولتزمان .

ولمعرفة الثابت (k') ليكن هناك حيزان متصلان حجمهما (V_0, V) حيث ($V_0 > V$) وكل منهما به نفس العدد (N) من جزيئات غاز مثالي ما . نتوقع ان الاحتمالية النسبية لتواجد جزيئ ما بالغرفة (V) الصغيرة بدلا من تواجده في الغرفة (V_0) الاكبر ستكون بنفس نسبة الحجمين (V/V_0) وبالمثل بالنسبة لجزيئ ثان . بينما نسبة الاحتمالية ان يتواجدا معا في الغرفة الصغيرة بدلا من تواجدهما معا في الغرفة الاكبر تكون إذا $\left(\frac{V}{V_0} \right) \cdot \left(\frac{V}{V_0} \right)$ أى $\left(\frac{V}{V_0} \right)^2$. وبمتابعة ذلك لباقي الجزيئات (N) فإن نسبة الاحتمالية ان يتواجد العدد (N) كله في (V) دون (V_0) تساوى $\left(\frac{V}{V_0} \right)^N$

$$\therefore w/w_0 = \left(\frac{V}{V_0} \right)^N \quad (4-48)$$

وبالتعويض في قانون بولتزمان - معادلة (4-47) .

$$S = k' \ln w \quad , \quad S_0 = k' \ln w_0$$

$$\therefore S - S_0 = k' \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^N = k' \cdot N \cdot \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (4-49)$$

وسوف ندرس بإذن تعالى في الباب الخامس ان تفاضليه الانتروپيا بالنسبة للحجم مع ثبوت درجة الحرارة - أى $(\partial S / \partial V)_T$ - تساوى حاصل قسمة ضغط الغاز على درجة الحرارة (راجع صفحة ٢١٣) . إذاً بإجراء التفاضل بالنسبة للحجم على جلتبى (4-49) نحصل على :

$$(\partial S / \partial V)_T - 0 = k' N \cdot (V/V_0) \cdot (1/V_0) = k' N/V = P/T \quad (4-50)$$

وبمقارنة هذه النتيجة

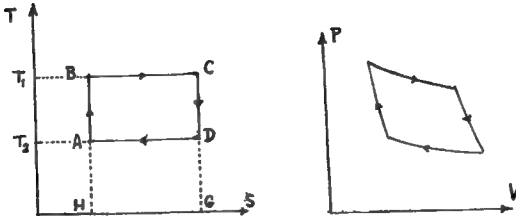
$$k' N/V = P/T \quad (4-51)$$

بالمعادلة العامة للغاز المثالي (معادلة 1-9) نلاحظ أن الثابت الجديد (k') الذى يربط بين (S) ، ($\ln w$) ما هو إلا ثابت بولتزمان . إذا :

$$S = k \ln w \quad (4-52)$$

حيث k (ثابت بولتزمان يساوى $(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})$).

التمثيل البياني لدالة الانتروبيا :



شكل (٤-١٢): رسم بياني يجمع بين الانتروبيا ودرجة الحرارة المطلقة .

اقترح العالم جيزر رسماً بيانياً يجمع بين الانتروبيا ودرجة الحرارة المطلقة حيث يتم تحديد الحالة الديناميكية الحرارية لمادة ما بنقطة واحدة على هذا الرسم حيث يمثل المحور الاقي دالة الانتروبيا والمحور الرأسى يمثل درجة الحرارة المطلقة (شكل (١٢-٤)). وبالرجوع الى شكل (٤-١٢ب) سوف يتضح ان التغيرات القسرية تمثل بخطوط رأسية (موازية لمحور (T) بينما التغيرات المصحوبة بثبوت درجة الحرارة يمثلها خطوط مستقيمة افقية (موازية لمحور (S)). معنى ذلك ان دورة كارنو - على سبيل المثال (شكل (٤-١٢ب) تمثل برسم بيانى على هيئة مستطيل جانبيه الرأسيين يمثلان التغيرين القسريين بينما جانبيه الاقيين يمثلان التغيرين المصحوبين بثبوت درجتى الحرارة (T_2, T_1). كما ان مساحة هذا المستطيل (ABCD) تمثل الفرق بين المساحة الكبيرة ($Q_1 = T_1 (S_C - S_B) = BCGH$) والمساحة الأصغر ($Q_2 = T_2 (S_D - S_A) = ADGH$) أى أنها تمثل ($Q_1 - Q_2$) - راجع صفحة (١٢٤).

وواضح ان التمثيل البيانى باحداثى الانتروبيا ودرجة الحرارة (T, S) اسهل بكثير عن التمثيل البيانى باحداثى الضغط والحجم (P, V) ولذلك كثيراً ما تستخدم فى التطبيقات العملية مثل آلات البخار وآلات الاحتراق.

مثال (٤-٨):

بالنسبة لآلة حرارية تعمل بدورة كارنو وتتصف بما يلى :

$$\begin{array}{ll} T_1 = 550 \text{ }^\circ\text{K} & , \quad T_2 = 370 \text{ }^\circ\text{K} \\ Q_1 = 1900 \text{ J} & , \quad Q_2 = 1278 \text{ J} \end{array}$$

احسب التغير فى الانتروبيا فى كل خطوة من خطوات دورتها الاربعة ثم احسب التغير الكلى فى الانتروبيا اثناء الدورة الكاملة .

الحل :

أولا : خلال عملية التمدد المصحوبة بثبوت درجة الحرارة عند درجة ٥٥٠ كلفن فإن الآلة تحصل على كمية طاقة حرارية مقدارها ($Q_1 = 1900 \text{ J}$) وبذلك يكون التغير في الانتروبيا (ΔS_1) عبارة عن :

$$(\Delta S_1) = Q_1/T_1 = 1900/550 = 3.4545 \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}$$

ثانياً: خلال عملية التمدد القسرى لا يوجد أى تبادل حرارى بين المادة الفعالة وبقية اجزاء الآلة الحرارية إذا التغير فى الانتروبيا يساوى صفراً . ونفس الشئ بالنسبة للانضغاط القسرى .

ثالثاً: خلال عملية الانضغاط المصحوب بثبوت درجة الحرارة عند درجة ٣٧٠ كلفن فإن المادة الفعالة تفقد بكمية من الطاقة الحرارية مقدارها ($Q_2 = -1278 \text{ J}$) وبذلك يكون التغير فى الانتروبيا (ΔS_2) عبارة عن :

$$(\Delta S_2) = Q_2/T_2 = -(1278.2/370) = -3.4546 \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}$$

إذا التغير الكلى فى انتروبيا المادة الفعالة (بصرف النظر عن ما حدث من تغير فى انتروبيا المنبع الحرارى والحواس الحرارى) :

$$\Delta S = 3.4540 + 0 - 3.4546 = \text{ZERO}$$

وهذا مايجب ان نتوقعه لأن بعد دورة كاملة من دورات كارنو تعود المجموعة الى حالتها التى كانت عليها أى ان الحالة النهائية هى نفس الحالة الابتدائية (راجع معادلة كلاوزيوس (4-35)) .

$$\begin{aligned}
 (\Delta S_1) &= \int_{373}^{372} \frac{dQ}{T} = \int_{373}^{372} \frac{m.s.dT}{T} = m.s. \ln \frac{372}{373} \\
 &= -(1.5 \times 10^3) \cdot (4.18 \times 10^3) \cdot (2.303) \cdot (\log 1.002688) \\
 &= -7000 \quad \text{J} \cdot ^\circ\text{K}^{-1} \\
 ,(\Delta S_2) &= (1.5 \times 10^3) \cdot (4.18 \times 10^3) \ln \frac{274}{273} \\
 &= +13000 \\
 \therefore \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = 6000 \quad \text{J} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

مثال (٩-٤):

كمية من الماء كتلتها $m_1 = ١,٥$ كجم ودرجة حرارتها ١٠٠ درجة مئوية ،
وُضعت في حالة تلامس حرارى مع كمية اخرى لها نفس الكتلة ولكن درجة حرارتها
صفر درجة مئوية . احسب :

- أ - التغير الكلى فى انتروپيا المجموعة على فرض أن كمية الماء الساخن قد بردت
الى ٩٩ درجة مئوية بينما اصبحت درجة حرارة الماء البارد درجة واحدة مئوية.
- ب - التغير الكلى فى انتروپيا المجموعة بعد وصولها لحالة اتزان حرارى اى ان كلا
كتلتى الماء المتلامستين اصبحا فى درجة حرارتها ٥٠ درجة مئوية .

الحل :

$$\begin{aligned}
 (\Delta S_1) &= \int_{373}^{372} \frac{dQ}{T} = \int_{373}^{372} \frac{m.s.dT}{T} = m.s.\ln \frac{372}{373} \\
 &= -(1.5 \times 10^3).(4.18 \times 10^3).(2.303 \log 1.002688) = -111300 \text{ J.K}^{-1} \\
 (\Delta S_2) &= (1.5 \times 10^3).(4.18 \times 10^3) \left(\ln \frac{274}{273} \right) = +183000 \text{ J.K}^{-1} \\
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = +64700 \text{ J.K}^{-1}
 \end{aligned}$$

ونلاحظ أن هذه العملية عملية لاعكسية ولذلك فإن التغير الكلى فى الانثروبيا عبارة عن زيادة فى مقدارها .

ب - مرة أخرى :

$$\begin{aligned}
 (\Delta S_1)' &= (1.5 \times 10^3).(4.18 \times 10^3) \ln (323/373) \\
 &= -894000 \text{ J.K}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\Delta S_2)' &= \int_{273}^{323} \frac{dQ}{T} = (1.5 \times 10^3).(4.18 \times 10^3) \ln \frac{323}{273} \\
 &= 1038000 \text{ J.K}^{-1}
 \end{aligned}$$

وعلى ذلك فإن التغير الكلى فى الانثروبيا بعد وصول المجموعة لحالة الاتزان الحرارى

$$(\Delta S)' = \Delta S_1' + \Delta S_2' = -144000 \text{ J.K}^{-1}$$

ومرة أخرى نلاحظ ان هذه العملية كونها عملية لا عكسية يصحبها زيادة فى الانتروبيا .

مثال (٤-١٠):

كتلة من الهواء درجة حرارتها ٢٥ درجة مئوية وحجمها ٠.٠٢٥ متر مكعب وضغطها ١,١٥ بار . تم تسخينها مع ثبوت حجمها حتى اصبح ضغطها ٤,١ بار . وبعد ذلك تم تبريدها مع ثبوت ضغطها الى ان وصلت درجة حرارتها الى ما كانت عليه فى البداية . احسب :

أ - كمية الحرارة الكلية سواء مكتسبة او منطلقة من قبل الغاز خلال هاتين العمليتين.

ب - التغير الكلى فى الانتروبيا .

الحل :

من المعادلة العامة للغازات

$$PV = nRT = (mRT)/M$$

نحصل على كتلة الهواء (m)

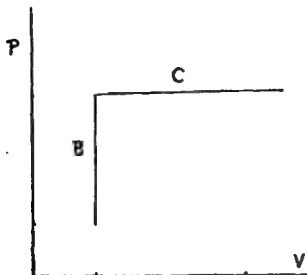
$$m = [(1.10 \times 10^5) \cdot (0.025)] / [(8.31)/(28.95 \times 10^{-3})] \cdot (298) = 0.032 \text{ kg}$$

وبتطبيق قانون شارل :

$$T_2 = (P_2 - T_1)/P_1 = [(4.1) \cdot (298)] / 1.1 = 1110.7^\circ\text{K}$$

فى شكل (٤-١٣) بالصفاة التالية يلاحظ أن :

المنحنى (A) يمثل الحجم الثابت



المنحني (B) يمثل الحجم الثابت

المنحني (C) يمثل الضغط الثابت

شكل (٤-١٣)

كمية الطاقة الحرارية $(Q_v)_{1 \rightarrow 2}$ التي اكتسبها الغاز نتيجة تسخينه مع ثبوت

حجمه:

$$\begin{aligned} (Q_v)_{1 \rightarrow 2} &= m \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1) \\ &= (0.032) \cdot (0.718) \cdot (1110.7 - 198) \\ &= 18.66 \quad \text{kJ} \end{aligned}$$

بينما كمية الطاقة الحرارية $(Q_p)_{2 \rightarrow 3}$ المنطلقة من الغاز أثناء تبريده مع ثبوت

ضغطه

$$\begin{aligned} (Q_p)_{2 \rightarrow 3} &= m \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) \\ &= (0.032) \cdot (1.005) \cdot (298 - 1110.7) \\ &= -26.11 \quad \text{kJ} \end{aligned}$$

إذا الناتج عبارة عن كمية حرارة منطلقة

$$(kJ) - 7.45 = (+18.66 - 26.11)$$

ب - لحساب التغير الكلى فى الانتروبيا (ΔS) تلاحظ ان (ΔS_1) خلال العملية الأولى:

$$\Delta S_1 = (0.032) (0.718) (2.303) \log_{10} (1110.7/198) = + 0.0308$$

بينما التغير فى الانتروبيا (ΔS_2) خلال العملية الثانية تساوى $\int (m.C_p.dT/T)$

$$(\Delta S_2) = (0.03).(1.005).(2.303) \log (298/1110.7)$$

$$= - 0.0423$$

$$\therefore \Delta S = - 0.0119$$

هذا المثال يوضح لنا امكانية تناقص انتروبيا جسم ما دون تعارض مع القانون الثانى للديناميكا الحرارية لأن هذا القانون ينطبق فقط على مجموعة مغلقة . وهذا النقص معناه زيادة فى الترتيب فى منطقة ما دون غيرها .

مثال (٤-١١):

كمية من النيتروجين داخل اسطوانة مٌزودة بمكبس قابل للحركة . بداية كان حجم الغاز ٠.٠٣٣ متر مكعب وضغطه ١.١٥ بار ودرجة حرارته ١٧ درجة مئوية . ثم حدث للغاز انضغاط مع ثبوت درجة حرارته . حتى أصبح ضغطه ٤.٤ بار . احسب :

أ - التغير فى الانتروبيا .

ب - كمية الطاقة الحرارية التى اكتسبتها هذه الكمية اثناء هذه العملية .

الحل :

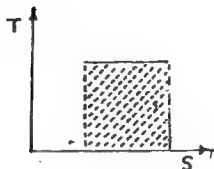
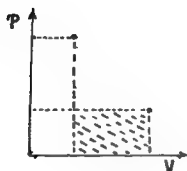
من القانون العام للغازات نحسب n :

$$n = PV/RT$$

$$= [(1.15 \times 10^5) \cdot (0.033)] / [8314.4 \cdot (290)]$$

$$= 0.00155 \quad \text{mole}$$

ومن معادلة (4-1) - بما ان تغير الغاز في هذا المثال مصحوباً بثبوت درجة حرارته - فان التغير في الانتروبيا (ΔS) عبارة عن :



شكل (4-1) (١٤-٤)

”المساحة الموضحة تمثل كمية الطاقة الحرارية التي يكتسبها الغاز أثناء انضغاطه مع ثبوت درجة حرارته.“
 ”المساحة الموضحة تمثل الشغل المبذول على الغاز أثناء عملية انضغاطه مع ثبوت درجة حرارته.“

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int dS = \int dQ/T = \int 1/T (0 + P \cdot dV)$$

$$= \int 1/T (nRT/V) \cdot dV = nR \ln P_1/P_2$$

$$= (0.00155) \cdot (8.314) \cdot (2.303) \log_{10} (1.15/4.40)$$

$$= -17.3 \quad \text{J}^\circ\text{K}$$

أى حدث نقصان فى الانثروبيا بمقدار (١٧,٣ جول . كلفن^{-١}) .

ب - الطاقة الحرارية التى اكتسبها الغاز (ΔQ) :

$$\Delta Q = T \Delta S = (290) \cdot (-17.3) = -5017 \text{ J}$$

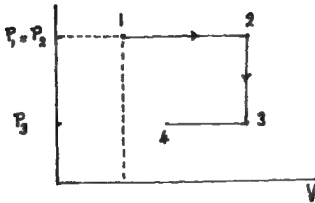
والإشارة السالبة توضح ان هذه الطاقة كُنْفها الغاز ولم يكتسبها أثناء عملية انضغاطه مع ثبوت درجة حرارته .

ج- بما ان ما تعرض له الغاز فى هذا المثال لم يصحبه تغير فى درجة الحرارة

$$\therefore \Delta W = \Delta Q - 0 = -5017 \text{ J}$$

أى أن الغاز بُذل عليه شغل من مصدر خارجى .

مثال (١٢-٤):



شكل (١٥-٤)

اثبت ان التغير فى الانثروبيا بين نقطتى (1) و (3) الموضحتين فى الشكل المصاحب لهذا المثال لا يعتمد على المسارات (1→2→3) و (1→3) و (1→4→3) ويعتمد فقط على الحالتين (1) و (3) . علما بأن التغير من (1) الى (4) تغير عسرى علاوة على :

$$V_1 = 0.020 \text{ m}^3, \quad T_1 = 300 \text{ }^\circ\text{K}, \quad P_1 = 0.874 \text{ bar}$$

$$V_3 = 0.040 \text{ m}^3, \quad T_3 = 300 \text{ }^\circ\text{K}, \quad P_3 = 0.437 \text{ bar}$$

الحل :

عدد الكيلوجرامات الجزيئية (n) عبارة عن :

$$n = (P_1 \cdot V_1) / (R \cdot T_1) \\ = [(0.874 \times 10^5) \cdot (0.02)] / [(8.314) \cdot (300)] = 0.7 \text{ mole}$$

بالنسبة للمسار (1→2→3) فلن :

من (1) الى (2) مع ثبوت الضغط قد تغير الحجم من (V_1) الى (V_2) وهذا معناه ان درجة حرارة الغاز تغيرت من ($T_1 = 300^\circ \text{K}$) الى ($T_2 = 600^\circ \text{K}$) .

$$\therefore (\Delta S)_{1 \rightarrow 2} = \int (dQ)_P = n \cdot C_P \cdot \ln 2 \\ = (0.7) \cdot (29.1) \cdot (\ln 2)$$

بينما لبقية المسار من (2) الى (3) مع ثبوت الحجم قد تغير الضغط من (P_2) المساوي (P_1) الى (P_3) المساوي نصف (P_1) وهذا معناه ان درجة حرارة الغاز تغيرت من ($T_2 = 600^\circ \text{K}$) الى ($T_3 = 300^\circ \text{K}$) .

$$\therefore (\Delta S)_{2 \rightarrow 3} = \int (dQ)_V / T = n \cdot C_V \cdot \ln (1/2) \\ = - (0.7) \cdot (20.9) \cdot (\ln 2)$$

$$\therefore (\Delta S)_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3} = (0.7) \cdot (8.2) \cdot (\ln 2) \quad (4-53)$$

بالنسبة للمسار (1→3) المصحوب بثبات درجة الحرارة :

$$(\Delta S)_{1 \rightarrow 3} = \int dQ / T = \int 1/T (0 + P \cdot dV) = n \cdot R \cdot \ln (V_3/V_1) \\ = (0.7) \cdot (8.31) \cdot (\ln 2) \quad (4-54)$$

بالنسبة للمسار (3→4→1) فإن :

من (1) الى (4) تتغير قسرى كما هو موضح فى رأس المثال إذا

$$(\Delta S)_{1 \rightarrow 4} = 0$$

بينما من (4) الى (3) نلاحظ أن :

$$S_3 - S_4 = n \cdot C_V \cdot \ln (T_3/T_4) + n R \ln (V_3/V_4)$$

ولكن :

$$T_3/T_4 = (2)^{1-\gamma}$$

لأن :

$$P_1^{1-\gamma} \cdot T_1 = P_4^{1-\gamma} \cdot T_4^\gamma$$

بينما :

$$\frac{V_3}{V_4} = (2)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}, \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

$$\therefore S_3 - S_4 = (0.7) \cdot (8.31) \ln 2$$

$$\therefore (\Delta S)_{1 \rightarrow 4 \rightarrow 3} = (0.7) \cdot (8.31) \cdot \ln 2 \quad (4-55)$$

من هذا يتضح أنه بصرف النظر عن كيفية التغير من الحالة الابتدائية (1) الى الحالة النهائية (3) فإن التغير فى الانتروبيا ثابت لا يتغير.

مثال (٤-١٣):

عبر عن التغير التفاضلي في الإنتروپيا (dS) بدلالة المشتقات التفاضلية للطاقة الداخلية ثم اثبت ان للغاز المثالي طاقته الداخلية (U) دالة فقط لدرجة الحرارة.

الحل :

لذا عبرنا عن الطاقة الداخلية بدلالة الحجم (V) ودرجة الحرارة (T) ثم اوضحنا بعد ذلك عن ان (U) لاتعتمد على (V) فيعنى ذلك ان (U) دالة فقط لدرجة الحرارة :

$$U = U(T, V)$$

$$\therefore dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

ولكن $dS = dQ/T$ أى أن :

$$dS = dU/T + PdV/T$$

$$= 1/T [(\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV] + PdV/T$$

وحيث ان ($PV = nRT$)

$$\therefore dS = 1/T (\partial U / \partial T)_V dT + [1/T (\partial U / \partial V)_T + nR/V] dV \quad (A)$$

ويمكننا ايضا التعبير عن الإنتروپيا بدلالة (T, V) كمتغيرين مستقلين :

$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV \quad (B)$$

وبمقارنة معادلتى (A) و (B) نستطيع مساواة معاملات كل من (dT) و (dV) :

$$\therefore (\partial S / \partial T)_V = 1/T (\partial U / \partial T)_V \quad (C)$$

$$, \quad (\partial S / \partial V)_T = (1/T) (\partial U / \partial V)_T + nR/V \quad (D)$$

وبما ان الانتروبيا خاصية للغاز (راجع صفحة ٢٠١)

$$\therefore \partial^2 S / \partial V \partial T = \partial^2 S / \partial T \partial V$$

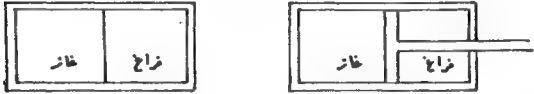
إذاً بإجراء التفاضل على جانبي كل من المعادلتين (C), (D) ومساواة النتيجة نحصل على :

$$1/T (\partial^2 U / \partial V \partial T) = 1/T (\partial^2 U / \partial T \partial V) + (\partial U / \partial V)_T (-1/T^2)$$

$$\therefore (\partial U / \partial V)_T = 0$$

وعليه فإن الطاقة الداخلية للغاز المثالي دالة فقط لدرجة الحرارة .

مثال (٤-١٤):



شكل (٤-١٦)

استنتج تعبيراً رياضياً للتغير الحادث في دالة ضابطة التغير (الانتروبيا) في حالة عملية لاعكسية ديناميكية حرارية . ثم ناقش ماتحصل عليه فيزيائياً .

الحل :

سبق لنا دراسة نتيجة كلاوزيوس المتمثلة في المعادلة (4-35) :

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad (4-35)$$

حيث لاحظنا ان علامة التماوى تنطبق فقط على حالة دورة عكسية مثل دورة كارنو .

لنفرض الآن عملية لا عكسية تتم لمجموعة بسيطة عبارة عن حيز منقسم الى جزئين بواسطة غشاء رقيق (من البلاستيك مثلا) يفصل تماما بينهما وأحدهما مفرغ تماما بينما الجزء الآخر يحتوى على غاز ما . عند قطع هذا الغشاء الرقيق سوف تندفع جزيئات الغاز لتشغل الحيز الكلى المتاح . ولنفرض ان مصدر خارجى للطاقة عمل على حفظ درجة حرارة الغاز ثابتة (الغاز غير مثالي). وبما أن الجزيئات تحركت ناحية حيز مفرغ بداية إذا كمية الشغل المبذول تماوى صفرا . ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية :

$$dQ = dU$$

هذا بالنسبة للعملية الألعكسية الموضحة فى شكل (أ) أعلاه أما شكل (ب) فيمثل عملية عكسية مقابلة عبارة عن غاز داخل اسطوانة يتميز بحالتين ابتدائية ونهائية بالضبط مثل الحالتين السابقتين فى التغير اللاعكسى :

$$dQ = dU + dW$$

وبما ان التغير عكسى

$$\therefore dQ = T dS \quad , \quad dW = P dV$$

والاختلاف الاساسى بين العمليتين هو ان فى التغير اللاعكسى الشغل المبذول يساوى صفرا . بينما فى حالة التغير العكسى أقصى مقدار ممكن من الشغل قد بذل وهذا الفرق يمكن ان نعبّر عنه بأن التغير اللاعكسى يكون مصحوبا بفاقد ما فى الشغل يتمثل بكمية $(d(LW))$ أى انه يمكن التعبير عن (PdV) فى حالة التغير اللاعكسى بدلالة جزعين : جزء (dW) يمثل الشغل الفعلى المبذول والجزء الآخر هو $(d(LW))$ يمثل الشغل المفقود :

$$PdV = dW + d(LW)$$

ولكن العملية العكسية كما اشرنا قبلا :

$$\begin{aligned} dQ &= TdS & , & & dW &= PdV \\ \therefore TdS &= & dU &+ PdV \\ &= & dU &+ (dW + d(LW)) \\ &= & dQ &+ d(LW) \\ \therefore dS &= & dQ/T &+ d(LW)/T \end{aligned}$$

هذه النتيجة توضح لنا النقاط التالية :

- ١ - هناك طريقتين لمجموعة ما لزيادة الانتروبيا الخاصة بها احدهما باعطائها كمية من الطاقة الحرارية والآخرى بأن يحدث لها تغير لاعمسى .
- ٢ - حيث ان الشغل المفقود ($d(LW)$) لا يمكن ان يقل عن الصفر إذا الطريقة الوحيدة ان تنقص انتروبيا مجموعة ما هو بأخذ كمية من الطاقة الحرارية من المجموعة نفسها .
- ٣ - بما أن التغير القسرى يتم بثبوت الانتروبيا لأن ($dQ = 0$) فإن أى زيادة فى الانتروبيا تصاحب مثل هذا التغير تكون بسبب الخصائص اللاعكسية .
- ٤ - فى حالة التغير اللاعكسى بما ان التكامل ($\int P dV$) لايساوى الشغل المبذول. كما أن التكامل ($\int T dS$) لايساوى الطاقة الحرارية المتبادلة . إذا لامثل المساحات تحت منحنيات الرسم (P, V) أو الرسم (T, S) أى شئ .

نبذة عن بعض الآلات الحرارية الفعالية (الآلة البخارية وآلة الاحتراق الداخلى):

الآلة البخارية :

سبق ان أشير الى أن آلة كارنو آلة مثالية ولكنها توضح لنا الأساس العلمى لعمل الآلات الحرارية بأنواعها المختلفة كما انها توضح لنا استحالة الحصول على آلة فعالية كفاعتها اكبر من كفاءة آلة كارنو مادام كلاهما يعملان بين نفس درجتى الحرارة (T_2, T_1) .

ونحاول الآن ان نتعرف على بعض الامثلة للآلات الحرارية وان نلخص عمل كل منها فى اطار تغيرات للمادة الفعالة سواء فى الضغط (P) أو الحجم (V) أو الانتروپيا (S) أو مايسمى بدالة الاحتواء الحرارى (الانتالپى) "H" أو "h" بالنسبة لوحدة الكتلة من المادة الفعالة " وهذه الأخيرة دالة ترجع أهميتها بصفة خاصة للتغيرات الديناميكية الحرارية المصحوبة بثبوت الضغط وهى فى الواقع عبارة عن المجموع $(H = U + PV)$.

فى هذا الصدد سوف نتعامل مع القانون الاول للديناميكا الحرارية مشتملا على كل جزئيه يمكن ان تشتمل عليها الطاقة الكلية للمادة الفعالة عند نقطتين تحددان منطقة معينة من المجموعة احدها نسميها نقطة الدخول (i) لهذه المنطقة والأخرى تسمى نقطة الخروج من نفس هذه المنطقة (e) .

هذه الجزئيات من الطاقة الكلية هى (سوف نتحدث بالنسبة للكيلوجرام الواحد من المادة الفعالة) :

١ - الطاقة الحرارية التى تتبادلها المادة الفعالة فى هذه المنطقة ويرمز لها بالرمز (q_{ic}) لهذه المنطقة .

٢ - الانتالبى (h_e, h_i) .

٣ - طاقة حركة وحدة الكتلة من المادة الفعالة $(v_e^2/2, v_i^2/2)$.

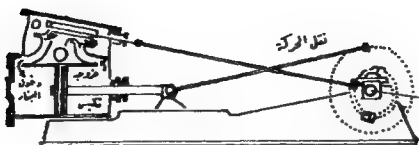
٤ - طاقة وضع وحدة الكتلة من المادة الفعالة (gZ_e, gZ_i) .

٥ - الشغل الذى تبذله (أو الشغل الذى يُبذل على) وحدة الكتلة من المادة الفعالة أثناء تواجدها فى هذه المنطقة بين نقطة الدخول ونقطة الخروج ويرمز لها بالرمز (W_{ie}) لهذه المنطقة ، وعلى ذلك نعبّر عن القانون للديناميكا الحرارية بدلالة هذه الجزئيات عند النقطتين $(i), (e)$ كما يلى (وليكن التوربين هو المنطقة التى نتحدث عنها وهو يمثل المنطقة التى يتم فيها استخراج الشغل المتاح من المادة الفعالة للاستفادة به فى تشغيل محرك مثلا):

$$\begin{aligned} & \text{توربين} (q_{ie}) + \text{توربين} (h_i) + \text{توربين} (v_i^2/2) + \text{توربين} (gZ_i) \\ & = \text{توربين} (h_e) + \text{توربين} (v_e^2/2) + \text{توربين} (gZ_e) + \text{توربين} (W_{ie}) \end{aligned} \quad (4-56)$$

وأبسط النماذج للآلة البخارية موضح فى شكل (٤-١٧) ويشتمل على :

مولد بخار (غلاية) - اسطوانة محكمة يتحرك داخلها مكبس محدد مشوار حركته مسبقا ويخرج من احدى قاعدتيها انبوتى توصيل احدهما متصل بمولد البخار والاخرى متصلة بمكثف للبخار (فى الآلة البخارية يلاحظ ان الماء (شكل ٤-١٧) وبخار الماء صورتان تمثلان المادة الفعالة داخلها) ، أما القاعدة الاخرى فينفذ منها ذراع حركة المكبس الذى يتصل بمجموعة الحركة الديناميكية التى تمكنه من تحريك حدافه بحركة دورانية مستمرة نتيجة حركة المكبس داخل الاسطوانة ذهابا وايابا .

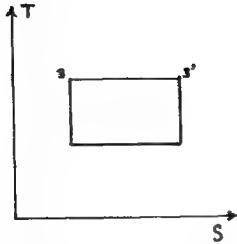


شكل (٤-١٧)

أما النموذج الأكثر تطورا الآن فيختلف أساسا بأن الاسطوانة والحدافة قد استبدلتا بماكينة توربينية يتحرك داخلها مجموعة من الريش المعدنية نتيجة الشغل الذى يبذله البخار أثناء تمدده داخل حيزها . متجها الى مكثف متحولا الى ماء يُضخ بواسطة مضخة تُوجه مرة أخرى الى الغلاية حيث تبدأ دورته التالية من جديد بتحويله الى بخار ليندفع الى التوربين وهكذا .

عند محاولة تطبيق أسلوب دورة كارنو على الآلة البخارية يُفاجأ المهندس بعدة صعوبات ، نوضح بعضها فيما يلى :

- ١ - فى مرحلة التسخين الفائق لبخار الماء (راجع صفحة ٢٦) داخل الغلاية المفروض أن يتم ذلك مع ثبوت الضغط ولكن فى دورة كارنو فان مرحلة التسخين الكامل للمادة الفعالة تتم مع ثبوت درجة الحرارة كما هو موضح فى شكل (٤-١٨) الذى يعطى الرسم البيانى (T, S) لدورة كارنو بالخط الانقضى (3' - 3) . ولكن أثناء ذلك ينخفض الضغط وهذا يعنى ان الطاقة الحرارية يجب ان يتم امدادها للبخار أثناء تمدده وهذا صعب ان يتم تنفيذه عمليا .



٢ - من الصعب أيضاً بناء مضخة

تتعامل مع مخلوط الماء والبخار في مرحلة التبريد في الآلة البخارية تبعا لدورة كارنو اذ أن ذلك يستدعى كبير حجم مثل هذه المضخة كما ان اجزاءها الداخلية من جراء وجود البخار مع الماء

سوف تتعرض للتآكل السريع والذي يستدعى عمليات اصلاح واحلال بمعدلات كبيرة .
الرسم البياني يبين الانثروپيا ودرجة حرارة المادة الفعالة في دورة كارنو .
شكل (٤-١٨)

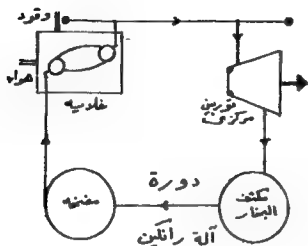
والأنسب من الناحية العملية الاستمرار في تكثيف البخار كله والتعامل مع المادة الفعالة في هذه المرحلة كماء فقط . وضخه إذا بمضخة اصغر كثيرا في الحجم وبالتالي الحصول على كفاءة أكبر من تكلفة أقل كثيرا وبسط في التركيب .

بسبب مثل هذه الصعوبات وغيرها يتم تشغيل الآلة الحرارية البخارية في إطار خاص بها يسمى "دورة رانكين" وهي تطوير لدورة كارنو بما يحقق تلافي الصعوبات المشار اليها .

وموضح في شكل (٤-١٩) الأجزاء الاساسية التي تدخل في تركيب الآلة البخارية.

والآن علينا ان نطبق القانون الاول للديناميكا الحرارية في صورته الموضحة في معادلة (4-56) على كل من مولد البخار ثم التوربين ثم مكثف البخار ثم اخيرا مضخة

الماء لتصل ثانية الى الغلاية التي مستبداً عندها دورة رانكين (الممثلة في شكل (٢١-٤) أ و ب) عندها.



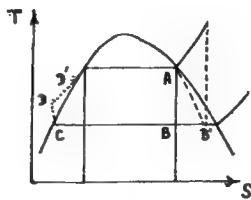
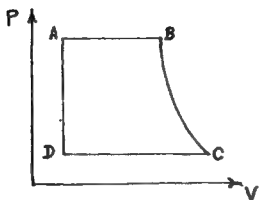
شكل (٢٠-٤)

رسم توضيحي للأجزاء الأساسية المكونة للآلة البخارية التي تعمل في إطار دورة رانكين.

شكل (٢١-٤)

منحنى (P, V) لدورة رانكين

(أ) منحنى (T, S) لدورة رانكين



حيث تمثل هذه البداية بالنقطة (A) على الرسم البياني في شكل (٤-٢١ (أ)). هذه النقطة تمثل تزويد الماء (الذي دخل الغلاية) (قائما من المضخة)) بالاطاقة الحرارية (تورين) (Q_{ic}) والتي تحولها (١ كجم) الى بخار داخل الغلاية . ويمثل ايضا بالنقطة (A) نفسها لأن الحجم ثابت أيضا مادام البخار لم ينطلق بعد خارج الغلاية . في هذه اللحظة وتبعاً لظروف تشغيل الغلاية يكون البخار له صفات مميزة له فهو إما أن يكون مبللاً بالماء أو بخار جاف مشبع أو بخار فائق التسخين وهناك "جداول البخار" التي تعطى لكل من هذه النوعيات قيم عدة دوال ديناميكية حرارية مثل (راجع صفحة ١٨٥):

• دالة الحجم النوعي (v) أي حجم وحدة الكتلة (١ كجم) من المادة الفعالة .

• دالة الانتالبى النوعي (h) .

• دالة الإنتروپيا النوعية (s) .

• دالة الطاقة الداخلية لوحدة الكتلة (u) .

وتوضح جداول البخار قيم هذه الدوال جميعاً تحديداً لضغط معين ودرجة حرارة معينة .

وسوف نفترض الآن بالنسبة لدورة رانكين التي نتحدث عنها أن البخار جاف ومشبع.

والآن بانطلاق البخار من الغلاية يدخل التوربين حيث يحدث له تمدد قصري - معنى ذلك ان : $Q_{ic} = 0$ تساوى صفراً وأن :

$$Q_{ic}(Si) = Q_{ic}(Se)$$

وعلى ذلك بتطبيق القانون الاول للديناميكا الحرارية المعبر عنه بمعادلة (4-56) مع افتراض اهمال اى تغير فى طاقة حركة المادة الفعالة ($v^2/2$) أو طاقة وضعها (gZ) بين نقطتى الدخول (i) والخروج (e) بالنسبة للتوربين (والمعتاد أن يُفترض هذا أيضا بالنسبة لمكثف البخار ومضخة الماء) نحصل على :

$$0 + (h_i)_{\text{توربين}} = (h_e)_{\text{توربين}} + (W_{ie})_{\text{توربين}} \quad (4-57)$$

إذا الشغل (بالنسبة لوحدة الكتلة من المادة الفعالة) الذى يبذله البخار (W_{ie}) داخل التوربين ويتم به تحريك ريشة المعدنيه يفترض تشغيل مولد كهربى مثلا عبارة عن :

$$(W_{ie})_{\text{توربين}} = (h_i)_{\text{توربين}} - (h_e)_{\text{توربين}} \quad (4-58)$$

ويخرج البخار من التوربين يُوجه الى المكثف ليتحول تماما الى ماء حيث تنطلق منه طاقة حرارية (مكثف) (q_{ie}) - بالنسبة لوحدة الكتلة من المادة الفعالة) وبذلك تُعطينا المعادلة (4-56) مايلى (مع ملاحظة أن المادة الفعالة لا يتم لها داخل المكثف بذل أى شغل) :

$$(q_{ie})_{\text{مكثف}} + (h_i)_{\text{مكثف}} = (h_e)_{\text{مكثف}} + (0) \quad (4-59)$$

أى أن كمية الطاقة الحرارية المنطلقة من وحدة الكتلة (١ كجم) من المادة الفعالة داخل المكثف (مكثف) (q_{ie}) عبارة عن :

$$(q_{ie})_{\text{مكثف}} = - [(h_i)_{\text{مكثف}} - (h_e)_{\text{مكثف}}] \quad (4-60)$$

ويانطلق ماء تكثف البخار من المكثف يتوجه إلى المضخة "نُضْخَه" ثانية إلى الغلاية . أى أنها تبذل شغل على المادة الفعالة (مضخة (W_{ie})) - بالنسبة لوحدة الكتلة ١ كجم وعلى ذلك بتطبيق معادلة (4-56) نحصل على :

$$\text{المضخة} (h_i) + (0) = \text{المضخة} (h_e) + (W_{ie})$$

إذا الشغل المبذول (مضخة (W_{ie})) على وحدة الكتلة من المادة الفعالة عَبر المضخة :

$$(4-61) \quad \text{المضخة} (h_e) - \text{المضخة} (h_i) = \text{المضخة} (W_{ie})$$

من المعادلتين (4-58) و (4-61) نلاحظ إذا أن محصلة الشغل (مضخة (W)) المبذول بالنسبة لوحدة الكتلة من المادة الفعالة خلال دورة رانكين (كما حدث داخل المكثف. نلاحظ أنه داخل الغلاية ليس هناك أى شغل لأخذه فى الاعتبار خلال الدورة) عبارة عن :

$$\text{المضخة} (W) = \text{المضخة} (W_{ie}) + \text{المضخة} (W_{re})$$

$$(4-62) \quad [\text{المضخة} (h_e) - \text{المضخة} (h_i)] + [\text{المضخة} (h_e) - \text{المضخة} (h_i)] =$$

فى نفس الوقت نلاحظ أن القانون الأول للديناميكا الحرارية يعطينا مايلى بالنسبة لسريان المادة الفعالة عَبر الغلاية (مولد البخار) :

$$(0) + \text{المضخة} (h_e) = \text{المضخة} (h_i) + \text{المضخة} (q_{ie})$$

أى أن الطاقة الحرارية التي تكتسبها وحدة الكتلة من المادة الفعالة أثناء تواجدها
دخل الغلاية :

$$(4-63) \quad \text{الغلاية}(h_i) - \text{الغلاية}(h_e) = \text{الغلاية}(q_{ie})$$

وباستكمال دورة رانكين على هذا النحو نستطيع مباشرة من معادلتى (4-62) و
(4-63) حساب كفاءتها (رانكين (η)) من التعريف لكفاءة الدورة :

$$(4-64) \quad \text{رانكين}(\eta) = \frac{\text{محصول الشغل الذى تبذله المادة الفعالة خلال دورة كاملة}}{\text{كمية الطاقة الحرارية التى تستمدّها المادة الفعالة أثناء تواجدها داخل الغلاية}}$$

$$\begin{aligned} &= \text{الغلاية}(q_{ie}) / \text{رانكين}(W) \\ &= \{[(h_i)_{\text{المضخة}} - (h_e)_{\text{المضخة}}] - [(h_i)_{\text{التوربين}} - (h_e)_{\text{التوربين}}]\} / \{(h_i)_{\text{الغلاية}} - (h_e)_{\text{الغلاية}}\} \\ &\quad \text{وبما أن :} \end{aligned}$$

$$\text{الغلاية}(h_e) = \text{التوربين}(h_i) ,$$

$$\text{المضخة}(h_e) = \text{المضخة}(h_i) ,$$

$$\text{الغلاية}(h_i) = \text{المضخة}(h_e)$$

$$\therefore \text{رانكين}(\eta) = \frac{[(h_i)_{\text{المضخة}} - (h_e)_{\text{المضخة}}] - [(h_i)_{\text{التوربين}} - (h_e)_{\text{التوربين}}]}{[(h_i)_{\text{المضخة}} - (h_e)_{\text{المضخة}}] - [(h_i)_{\text{التوربين}} - (h_e)_{\text{التوربين}}]} \quad (4-65)$$

وعندما يكون الشغل المبذول بالمضخة صغير للغاية لدرجة اهماله تُختزل معادلة (4-65) للصورة التالية :

$$\eta_{مكن} = \frac{(h_i)_{توربين} - (h_e)_{توربين}}{(h_i)_{مكب} - (h_e)_{مكب}} \quad (4-66)$$

آلة الاحتراق الداخلي :

حيث أن آلة الاحتراق الداخلي المستخدمة في تسيير المركبات هي نموذج شامل لتلك الآلة فسوف يكون الملخص الذي نعرضه هنا خاص بهذا النموذج .

أي مركبة تستخدم وقودا (بنزين أو مازوت) كمصدر طاقة لتسييرها تشتمل على مايسمى بمجموعة الوقود بجانب بقية موتور المركبة وملحقاته من اسطوانات الاحتراق الداخلي وجهاز الاشعال .. الخ.

ولكن مايهما هنا هو علاقة اساميات الديناميكا الحرارية بتسيير المركبة . وتتمثل هذه العلاقة في نوعيتين من الدورات الحلقية الديناميكية الحرارية من أهمها دورة أوتو^١ ودوره ديزل^٢ وفي كليهما يتم تحضير المادة الفعالة في صورة خليط من الهواء الجوي (المصفى من الأتربة وخلافه) وبخار الوقود - وذلك بنسبة تتفاوت تبَع ظروف تسيير المركبة ما بين (١٦ الى ١) و (٢٠ - ١) من حيث الكتلة .

^١ Otto

^٢ Diesel

ويقوم بعملية الخلط هذه جهاز "خلط الوقود" أو "الكاربوريتر" الذى يعتمد أدائه على تطبيق معادلة بيرنولى فى صورتها الخاصة بسريران الموائع إذ يستخدم عوامه تطفو فوق سطح سائل الوقود متصلة بصمام يتم غلقه أو فتحه تبعا لمستوى هذا السطح. ومع فتح هذا الصمام وتعرضه لتيار سريع من الهواء الجوى يتم تحويل سائل الوقود الى رذاذ. سرعان ما يتحول الى بخار يختلط جيدا مع تيار الهواء الموجه الى داخل اسطوانته الاحتراق عن طريق فتحة دخول الوقود. وهناك يتم اشتعاله بفعل شرارة كهربائية فى توقيت محدد تتحكم فيه مجموعة تشغيل موتور المركبة .

والذى يهتما بعد هذه اللحظة السريعة عن جهاز خلط الوقود هو هذا المخلوط نفسه كمادة فعالة يتم استخدامها مرة واحدة فى كل دورة ديناميكية حرارية :

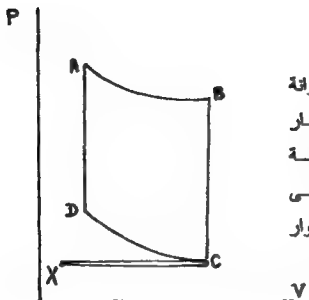
آلة الاحتراق الداخلى التى تعمل بدوره أتو :

قام بالتفكير فى هذه الدورة العالم بو دى روكا (١٨٦٢) ولم يتم محاولة تطبيقها عمليا إلا فى (١٨٧٦) بواسطة العالم أتو وهى موضحة بشكل (٤-٢٢) وتتكون من الخطوات التالية :

(١) مشوار الشحن بالوقود :

يسحب من جهاز خلط الوقود كمية من مخلوط الهواء وبخار الوقود (نسبة المخلوط يتم التحكم فيها بما يحقق اكبر كفاءة ميكانيكية واقتصاديا تبعا لظروف تشغيل المركبة بمعنى هل موتور السيارة يشتغل لثوته ولا يزال باردا أم يشتغل مع عدم تحرك عجلات المركبة أم يشتغل مع تحرك عجلات المركبة وهل هذه الحركة بسرعة بطيئة أو

متوسطة أو عالية .. الخ) خلال صمام ادخال الوقود فى اسطوانة الاحتراق مع ثبوت الضغط بما يقابل الضغط الجوى . هذا المشوار يمثل على منحنى (P, V) فى شكل (٢-٤) بالجزء (XC) إذ يتم غلق صمام ادخال الوقود عند نقطة (C) .



(٢) مشوار الانضغاط :

يتم تحريك المكبس داخل اسطوانة الاحتراق فينضغط الهواء المشحون ببخار الوقود انضغاطا قسريا وبذلك ترتفع درجة حرارة هذا المخلوط الى (T_D) - حوالى ٦٧٣ درجة كلفن . ويمثل هذا المشوار بالمنحنى (CD) .

(٣) عملية الاحتراق :

دورة أوتو

عند نهاية المشوار الخلفى (CD)

شكل (٢-٤)

للمكبس داخل اسطوانة الاحتراق تُمرّر

شحنة كهربائية فى المخلوط المنضغط ويتم احتراق بخار الوقود مع ثبوت الحجم فترتفع درجة حرارة مخلوط الغازات الناتجة . مُكتسبا بذلك كمية من الطاقة الحرارية (q_1) تؤدي الى زيادة درجة حرارته من (T_D) الى (T_A) وكذلك زيادة ضغطه الى مايقابل (A) :

$$q_1 = (1) \cdot (C_v) \cdot (T_A - T_D) \quad (4-47)$$

(أحيانا تصل (T_A) الى حوالى ٢٠٧٣ درجة كلفن) .

(٤) مشوار تعدد غازات الاحتراق :

فى هذه الخطوة يتم تمدد الهواء المشتعل على نواتج الاحتراق تمدا قسريا ويندفع المكبس فى الاتجاه العكسى الى ما يقابل النقطة (B) فى شكل (٤-٢٢) . وعند هذه اللحظة يتم فتح صمام خروج عوادم الاحتراق .

(٥) مشوار انفجار غازات الاحتراق :

بمجرد فتح صمام خروج عوادم الاحتراق تتطلق تلك الغازات الى الهواء الخارجى فينخفض الضغط داخل الاسطوانة بما يقابل النقطة (C) وعندما يكون معظم المادة النعالة قد هربت الى الهواء الخارجى ومعها تقذف كمية من الطاقة الحرارية (q_2) مع ثبوت الحجم لتتخفض درجة الحرارة من (T_B) الى (T_C) :

$$q_2 = (1) \cdot (C_v) \cdot (T_C - T_B) \quad (4-68)$$

أخيرا يتم التخلص تماما من جميع غازات العوادم وهو الممثل بالجزء (CX) فى شكل (٤-٢٢).

ثم تبدأ دورة جديدة بشحن الاسطوانة بمخلوط جديد من الهواء وبخار الوقود . وتستغرق الدورة الواحدة بهذا الاسلوب حوالى ٠.٠١٥ ثانية (من المهم أن يكون زمن احتراق الوقود داخل الاسطوانة اصغر من زمن مشوار تحرك المكبس) .

والآن من تعريف الكفاءة الحرارية لدورة أوتو نجد أن :

$$\eta_{\text{أوتو}} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{(T_B - T_C)}{(T_A - T_D)} \quad (4-69)$$

وذلك بالتعويض عن (q_1) من معادلة (4-67) وعن (q_2) من معادلة (4-68) . وبما ان العمليتين من (C) الى (D) ومن (A) الى (B) كسريتين إذا :

$$\frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1} = r_V^{\gamma-1}$$

حيث r_V تسمى نسبة الانضغاط .

كذلك :

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = r_V^{\gamma-1}$$

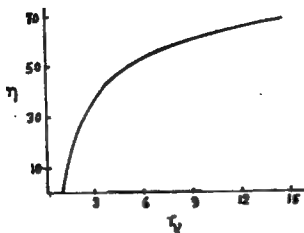
لأن في دوره أوتو (V_B/V_A) تساوى (V_C/V_D) - راجع شكل (٤-٢٢)

$$\therefore (T_D/T_C) = (T_A/T_B)$$

$$، \quad T_A = T_B \cdot r_V^{\gamma-1} \quad , \quad T_D = T_C \cdot r_V^{\gamma-1}$$

$$\text{أو } (\eta) = 1 - \frac{(T_B - T_C)}{(T_B \cdot r_V^{\gamma-1} - T_C \cdot r_V^{\gamma-1})}$$

$$\text{أو } (\eta) = 1 - \frac{1}{r_V^{\gamma-1}} \quad (4-70)$$



ويتضح من هذه النتيجة ان الكفاءة الحرارية لدورة أوتو تعتمد فقط على نسبة الانضغاط (T_v) كما هو موضح في شكل (٤-٢٣) على اعتبار $\gamma = 1.4$ للمادة الفعالة .

شكل (٤-٢٣)

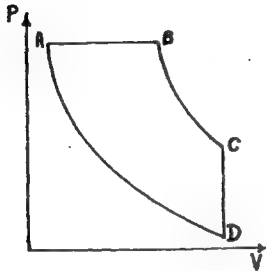
تغير η بتغير T_v في دورة أوتو

آلة الاحتراق الداخلي التي تعمل بدورة ديزل :

في دورة أوتو يلاحظ ان كفاءتها الحرارية منخفضة نسبيا نظرا لاستحالة رفع درجة حرارة مخلوط الهواء وبخار الوقود أثناء عملية الانضغاط القسرى الى مستوى عال والذي يؤدي بالتالى للاشتعال الذاتى لبخار الوقود .

هذه الصعوبة يتم حلها بنوعية أخرى من الدورات تسمى دورة ديزل نسبة للعالم ديزل الذى قدمها فى (١٨٩٢) - ولو ان الآلات الحرارية المسماء بهذا الاسم فى وقتنا الحاضر تعمل بأسلوب مخالف لدرجة كبيرة - مما ينتج عنه زيادة كبيرة عن الكفاءة الحرارية للآلة .

ففى دورة ديزل يتم ادخال هواء خالصا فى اسطوانة الاحتراق تحت الضغط الجوى ثم يتبع ذلك انضغاطه قسريا الى اقصى ضغط يسمح به فى الاسطوانة وعندئذ يفتح صمام ادخال الوقود حيث يدفع على وجه السرعة القصوى بكمية محددة من سائل الوقود (فى المعتاد زيت البترول الثقيل) فتشتعل تلقائيا يصاحب ذلك زيادة فى الحجم



دورة ديزل

شكل (٢٤-٤)

نتيجة تحرك المكبس وذلك بمعدل يضمن ثبوت الضغط . اى ان عملية التسخين فى دورة ديزل تتم مع ثبوت الضغط خلافا لدوره ائو التى يتم التسخين فيها مع ثبوت الحجم بينما يتم التسخين فى دورة كارنو مع ثبوت درجة الحرارة .

وفى شكل (٢٤-٤) موضع الخطوات فى دورة ديزل التى اشرنا الى الجزء الاكبر منها وملخصها كالتالى :

- الخطوة من (D) الى (A) انضغاط قسرى .
- الخطوة من (A) الى (B) تسخين مع ثبوت الضغط حيث تكتسب المادة الفعالة كمية من الطاقة الحرارية (q_1) :

$$q_1 = (1) \cdot C_p \cdot (T_B - T_A) \quad (4-71)$$

- الخطوة من (B) الى (C) تمدد قسرى .

- الخطوة من (C) إلى (D) تبريد مع ثبوت الحجم حيث تتدفق المادة الفعالة كمية من الطاقة الحرارية (q_2) عبارة عن :

$$q_2 = (1) \cdot (C_v) \cdot (T_c - T_D) \quad (4-72)$$

وعلى ذلك فإن الكفاءة الحرارية لدورة ديزل عبارة عن :

$$\begin{aligned}
 (\eta)_{\text{ديزل}} &= 1 - \frac{q_2}{q_1} \\
 &= 1 - \frac{C_v(T_C - T_D)}{C_p(T_B - T_A)} \\
 &= 1 - \frac{\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}}{\gamma \cdot \left(\frac{V_B}{V_A} - 1\right) \cdot \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1}} \quad (4-73)
 \end{aligned}$$

عينه من جداول البخل

بار	كلن	م/كجم	كجم جول / كجم	كجم جول / (كجم.كلن)	كجم جول / كجم						
الضغط	درجه فور	الحجم النوعى	الانثالپى	الانترولپا	الطاقة الداخلية						
P	T	V_f	V_g	h_f	h_g	S_f	S_g	u_f	u_g		
0.069	312.1	0.001	20.8	162.1	2410	2573	0.555	7.73	8.28	144.9	2428
0.14	325.6	0.001	10.86	218.6	2377	2596	0.733	7.31	8.04	218.4	2447
0.21	334.2	0.001	7.42	254.5	2356	2610	0.848	6.81	7.89	254.5	2458
1.01	373.3	0.001	1.67	418.7	2256	2675	1.306	6.03	7.37	419	2505
1.38	382	.0011	1.30	456	2233	2689	1.407	5.82	7.24	456	2505
1.72	389	.0011	1.02	484	2214	2701	1.478	5.69	7.16	484	2524
8.96	448	.0011	0.216	741.5	2031	2772	2.09	4.53	6.62	741	2577
9.65	452	.0011	.0201	755.5	2019	2775	2.08	4.47	6.55	759	2580
10.3	454	.0011	0.188	76.87	2009	2777	2.15	4.42	6.57	770	2582
17.7	627	.0018	.4082	1699	839	2838	3.38	1.34	5.15	1645	2396
207	642	.0022	.0054	1847	507	2373	4.07	0.779	4.86	1682	2261
221	647	0.003	.0031	2099.7	0	2100	4.43	0	4.44	2028	2031

ملخص لمعاني الرموز المختلفة الموجودة في جداول البخار

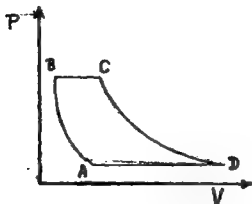
P	-	ضغط البخار المشبع	T	-	درجة الحرارة
V_f	-	حجم واحد كجم ماء	V_g	-	حجم واحد كجم بخار مشبع
h_f	-	إنتالبي واحد كجم ماء	h_g	-	إنتالبي واحد كجم بخار مشبع
h_{fg}	-	الفرق بينهما			
S_f	-	إنتروپيا واحد كجم ماء	S_g	-	إنتروپيا واحد كجم بخار مشبع
S_{fg}	-	الفرق بينهما			
u_f	-	الطاقة الداخلية لوحد كجم ماء			
u_g	-	الطاقة الداخلية لوحد كجم بخار مشبع			

عينة من جداول البخار الفائق التسخين

درجة حرارة البخار	523 °K	573 °K	623 °K	673 °K	793 °K	773 °K	873 °K
عدد ضغط ٢٠ بار	V 0.115	0.1255	0.1386	0.1511	0.1634	0.1756	0.1995
علماء بلن	u 2681	2774	2861	2946	3034	3116	3291
درجة حرارة	h 2904	3025	3138	3248	3357	3467	3690
البخار المشبع ٤٨٥	S 6.547	6.768	6.957	7.126	7.283	7.431	7.701

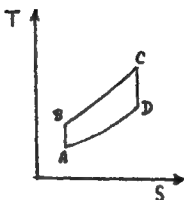
آلة التوربين الغازي :

في اسلوب مبسط هذه الآلة عبارة عن آلة احتراق داخلي من النوع الدوار . وتتكون أساسا من ضاغط للهواء بالإضافة الى غرفة احتراق وتوربين . ويتلخص عملها في ان كمية من الهواء تُضغَط ثم تُوجَّه الى غرفة الاحتراق التي يخلط فيها الوقود فيحترق مخلوط الوقود والهواء مع ثبوت الضغط . ثم يحدث تمدد لنواتج الاحتراق وهذه توجه الى التوربين لتشغيل عجلته الدوارة . ثم بعد ذلك تنطلق نواتج الاحتراق الى الهواء الخارجي .



(أ)

منحنى الضغط والحجم لدورة جول
وبرايوتون



(ب)

منحنى درجة الحرارة والانتروبيا
لدورة جول وبرايوتون

شكل (٤-٢٥)

وتشغل هذه الآلة على أساس دورة جول وبرايوتون^١ وهي تتمثل فى العمليات
المتتابعة التالية :

• العملية من (A) الى (B) هي انضغاط قسرى للمادة الفعالة ينتج عنه ارتفاع فى
ضغطها (موضح فى (أ) من الشكل) ودرجة الحرارة (موضح فى (ب) من نفس
الشكل (٤-٢٥)).

• العملية من (B) الى (C) وفيها تكتسب المادة الفعالة كمية من الطاقة الحرارية
(Q_1) - مع ثبوت الضغط - عبارة عن :

^١ Joule & Bryton

$$Q_1 = n \cdot C_p \cdot (T_C - T_B) \quad (4-74)$$

- العملية من (C) الى (D) عبارة عن تمدد قسرى للمادة الفعالة تتخفّض نتيجته درجة حرارتها وضغطها .
- العملية من (D) الى (A) تقوم فيها المادة الفعالة بقذف كمية من الطاقة الحرارية (Q₂) - مع ثبوت الضغط أيضا :

$$Q_2 = n \cdot C_p \cdot (T_D - T_A) \quad (4-75)$$

إذا الكفاءة الحرارية لدورة برايتون عبارة عن :

$$\begin{aligned} \eta_{\text{برايتون}} &= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{(T_D - T_A)}{(T_C - T_B)} \\ &= 1 - \frac{T_A}{T_B} \cdot \frac{(\frac{T_D}{T_A} - 1)}{(\frac{T_C}{T_B} - 1)} \end{aligned} \quad (4-76)$$

ولكن بالنسبة للعمليتين القسريتين للامتداد والتمدد فإن :

$$\begin{aligned} \frac{T_B}{T_A} &= \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{P_C}{P_D}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_C}{T_D} \\ \therefore \frac{T_C}{T_B} &= \frac{T_D}{T_A} \end{aligned} \quad (4-77)$$

وهذه النتيجة تجعل معادلة (4-76) تختزل الى :

$$\eta_{\text{دائري}} = 1 - \frac{T_A}{T_B} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \quad (4-78)$$

مثال (٤-١٥):

آلة بخارية المضغط داخل مولد البخار الخاص بها يساوى ١٧,٧ بار بينما المضغط داخل المكثف يساوى ٠,٠٦٩ بار . احسب (مستخدماً الجدول بصفحة (١٨٥) كلا من :

أ - كفاءة الدورة (η) .

ب - نسبة الشغل (W_r) .

ج - الاستهلاك النوعي للبخار (S.S.C.)^١

ونذلك على فرض أن :

(١) الآلة المعطاه تعمل بدورة كارنو والتي تستخدم بخار به نسبة جفاف (x) عند دخوله التوربين .

(٢) الآلة المعطاه تعمل بأسلوب دورة رانكين مستخدمة بخار مشبع وجاف عند دخوله التوربين .

^١ Specific Steam Consumption

الحل : (١) على فرض أن الآلة البخارية المعطاه تشتغل بأسلوب دورة كارنو :

١ - نعلم أن كفاءة دورة كارنو عبارة عن $(T_1 - T_2)/T_1 = \text{كرو}(\eta)$ حيث درجة الحرارة (T_1) هي درجة حرارة البخار المشبع الذي يقابل قيمة الضغط ١٧,٧ بار بجدول البخار (والموضح عينة منها بصفحة (١٨٥)). أي أن (T_1) تساوي ٦٢٧ درجة كلفن . بينما درجة الحرارة (T_2) هي درجة حرارة البخار المشبع الذي يقابل قيمه الضغط ٠,٠٦٩ بار أي أن (T_2) تساوي ٣١٢ درجة كلفن .

$$\therefore \text{كرو}(\eta) = (627 - 312)/627 = 0.502 \text{ (50.2\%)}$$

ومن الجداول أيضا نجد أن فرق الانتالابي (h_{fg}) المقابلة للضغط ١٧,٧ بار عبارة عن :

$$h_{fg} = 839 \quad \text{kJ/kg}$$

ولكن هذا الفرق عبارة عن :

$$\begin{aligned} (h_{fg}) &= \text{عند ضغط ١٧,٧ بار } (h_{\text{ماء}}) - \text{عند ضغط ١٧,٧ بار } (h_{\text{بخار}}) \\ &= \text{عند ضغط ١٧,٧ بار } ((h_g) - (h_f)) \\ &= \text{الامتانة } (h_i) - \text{الامتانة } (h_e) \\ &= \text{المضخة } (h_e) - \text{التوربين } (h_i) \end{aligned}$$

تبعاً لما درسناه في صفحة (١٧٦).

إذا من تعريف الكفاءة نجد أن :

$$\eta = W/(q_{ie})_{\text{مكثف}} = W/839 = 0.502$$

$$\therefore W = 421.2 \text{ kJ/kg}$$

ويمثل هذا الشغل الفعلى المحصل بالتوربين .

وعلينا الآن إيجاد الشغل الشامل المقابل لتمدد البخار فى التوربين . ولتحقيق ذلك فانه من الضرورى معرفة الانثالابى $(h_e)_{\text{توربين}}$ وهى مساوية للانثالابى $(h_i)_{\text{مكثف}}$. وهذه نستطيع ايجادها بمساعدة جداول البخار كما يلى بفرض ان (x) تمثل نسبة الجفاف فى البخار فى التوربين والتي تعرف بالعلاقة :

$$(S_g)_{\text{توربين}} = (S_f)_{\text{توربين}} + x \cdot (S_{fg})_{\text{توربين}}$$

$$\therefore 5.15 = 0.555 + (x_e)_{\text{توربين}} \cdot (7.73)$$

وذلك تبعا للقيم الموضحة فى الجدول الموضح بصفحة (١٨٥) .

$$\therefore (x_e)_{\text{توربين}} = \text{نسبة الجفاف فى البخار عند خروجه من التوربين}$$

$$= (5.15 - 0.555) / 7.73 = 0.594$$

علاوة على ذلك لدينا العلاقة التالية بالنسبة لقيم الانثالابى المقابلة للضغط فى المكثف حيث نتذكر ان القيم المقابلة لنقطة الخروج من التوربين هى نفسها القيم المقابلة لنقطة دخول المكثف :

$$\therefore (h_e)_{\text{توربين}} = (h_f)_e + (x_e) \cdot (h_{fg})_e$$

$$= (162.1) + (0.594) \cdot (2410) = 1594 \text{ kJ/kg}$$

$$\therefore (W_{ie})_{\text{توربين}} = (h_i)_{\text{توربين}} - (h_e)_{\text{توربين}}$$

$$= (2838) - (1594) = 1244 \quad \text{kJ/kg}$$

الشغل الشامل المقابل لتمدد البخار في التوربين =

إذا نسبة الشغل (W_T) على اساس عمل الآلة البخارية بدورة كارنو :

$$(W_T)_{\text{توربين}} = 421.9 / 1244 = 0.339$$

وأخيرا الاستهلاك النوعي للبخار في هذه الحالة كارنو (S.S.C.) عبارة عن :

$$(S.S.C.)_{\text{كارنو}} = 3600 / 421.9 = 8.53 \quad \text{kg/kWh}$$

والآن نجرى الحسابات على فرض أن الآلة البخارية تعمل بدورة رانكين .

(ب) تبعا لما وجدناه في (أ) أعلاه

$$(h_i)_{\text{توربين}} = 2838 \quad \text{kJ/kg}$$

$$(h_e)_{\text{توربين}} = 1594 \quad \text{kJ/kg}$$

بينما الانثالبي للماء المقابلة لضغط ٠,٠٦٩ بار يساوى

$$(h_e)_{\text{مكثف}} = (h_i)_{\text{مضخة}} = 162.1 \quad \text{kJ/kg}$$

وحيث أن الحجم النوعي للماء (V_f) عند ضغط ٠,٠٦٩ بار يساوى ٠,٠٠١

م^٣/كجم. إذا الشغل المبذول عبر المضخة لمنصة (W_{ie}) يساوى

$$(W_{ie})_{\text{لمحقة}} = (0.001) \cdot (17.7 - 0.069) \cdot (10^5/10^3) \\ = 1.763 \quad \text{kJ/kg}$$

ولكن :

$$(W_{ie})_{\text{التوربين}} = 2838 - 1594 = 1244 \quad \text{kJ/kg}$$

$$\therefore (\eta)_{\text{دفعين}} = [(W_{ie})_{\text{التوربين}} - (W_{ie})_{\text{لمحقة}}] / \{[(h_i)_{\text{التوربين}} - (h_e)_{\text{لمحقة}}] - (W_{ie})_{\text{لمحقة}}\} \\ = [1244 - 1.763] / [(238 - 162.1) - 1.763]$$

بينما نسبة الشغل لدورة رافكين :

$$(W_r)_{\text{دفعين}} = (1244 - 1.763)/1244 = 0.9986$$

والاستهلاك النوعي للبخار :

$$(S.S.C.)_{\text{دفعين}} = 3600/(1244 - 1.763) = 2.9 \quad \text{kg/kWh}$$

مثال (٤-١٧):

آلة احتراق داخلي تشتغل بإسلوب دورة أوتر وتتميز بنسبة انضغاط (r_v) تساوى ٨ ودرجة حرارة عند بداية عملية الانضغاط ٣١٠ درجة كلفن وضغط واحد بار . كما تتميز بأن أقصى درجة حرارة يتم الوصول إليها خلالها تساوى ١٥٠٠ درجة كلفن . احسب :

١ - كمية الطاقة الحرارية التى يكتسبها واحد كجم من المادة الفعالة نتيجة احتراق الوقود .

ب - الشغل الناتج المقابل لوحد حجم من المادة الفعالة .

ج- الكفاءة الحرارية .

الحل :

أ - من معادلة (4-70) لدينا (راجع شكل ٤-٢٢) :

$$T_B/T_A = (V_A/V_B)^{\gamma-1} = (8)^{0.4} = 2/3$$

$$\therefore T_B = (310) \cdot (2.3) = 713 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$, \quad T_D/T_C = (V_C/V_D)^{\gamma-1} = 2.3 ,$$

$$\therefore T_D = 652.2 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$\therefore q_1 = (0.72) \cdot (1500 - 713) = 566.6 \text{ kJ/kg}$$

$$W = q_1 - q_2 \quad \text{ب -}$$

حيث

$$q_2 = (0.72) \cdot (652.2 - 310) = 246.4 \text{ kJ/kg}$$

ج- الكفاءة الحرارية لدورة أوتو :

$$\text{كفاءة}(\eta) = W/q_1 = 246.4/566.6 = 56.5 \%$$

مثال (٤-١٨):

آلة احتراق داخلي تشتغل على اساس دورة ديزل تحت الظروف التالية :

درجة حرارة دخول الهواء الى اسطوانة الاحتراق الداخلى = ٢٩٠ درجة كلفن

ضغط الهواء عند دخوله اسطوانة الاحتراق = ١.٠٠ بار = ١٠° باسكال

نسبة الانضغاط (فى الشكل هذه تعنى V_D/V_A) = ١٤ الى ١

درجة الحرارة القصوى التى تصل اليها المادة للفعالة اثناء الدورة = ١٤٣٠ درجة كلفن.

احسب الكفاءة الحرارية لهذه الآلة .

الحل:

$$T_A/T_D = (V_D/V_A)^{\gamma-1} = (14)^{0.4}$$

$$= 2.87$$

$$\therefore T_A = (2.87) \cdot (290) = 832 \text{ } ^\circ\text{K}$$

وعند ثبوت الضغط بين (A), (B) .

$$T_B/T_A = 1430/832 = 1.719$$

$$V_C/V_B = V_C/V_A \cdot V_A/V_B = V_D/V_A \cdot V_A \cdot V_B$$

$$= (14) \cdot (1/1.719) = 8.14$$

$$\therefore T_B/T_C = (V_C/V_B)^{\gamma-1} = (8.14)^{0.4} = 2.29$$

$$\therefore T_C = 14320 / 2.29 = 624.5 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\therefore q_1 = C_p \cdot (T_B - T_A)$$

$$= (1.005) \cdot (1430 - 832) = 601 \text{ kJ/kg}$$

$$\begin{aligned}
 , \quad q_2 &= C_v \cdot (T_C - T_D) \\
 &= (0.718) \cdot (624.5 - 290) = 240.2 \text{ kJ/kg} \\
 \therefore (\eta)_{\text{دور}} &= (q_1 - q_2) / q_1 = (601 - 240.2) / 601 \\
 &= 60.03 \%
 \end{aligned}$$

الباب الخامس

معادلات ماكسويل للديناميكا الحرارية
وبعض التطبيقات

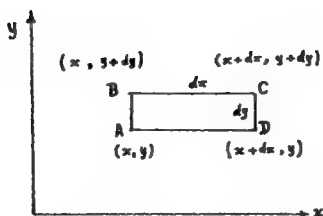
**Maxwell Thermodynamic Equations
And Few Applications**

سبق ان أشر الى ان علم الديناميكا الحرارية يختص بمناقشة الحالة الديناميكية الحرارية لمجموعة ما والمتغيرات التي تتعرض لها عندما تنتقل من حالة الى أخرى . ولامام هذا الغرض يلزم التعرف على بضعة كميات مختلفة بغرض تحديد حالة معينة مثال الضغط (P) والحجم (V) ودرجة الحرارة (T) والانتروبيا (S) والطاقة الداخلية (U) .

سبق أيضا ان رأينا أن التغير في بعض الكميات الديناميكية الحرارية الذى يصحب انتقال مجموعة ما من حالة الى أخرى يعتمد على المسار الذى يربط بين الحالتين بينما بعض الكميات الأخرى لايعتمد التغير الحادث فيها على مثل هذه المسارات ولكن يعتمد فقط على كنه هاتين الحالتين . وفيما يلى نبدأ بتوضيح كيفية التمييز بين هذه الكميات .

شرط التفاضلية المضبوطة :

لنفرض ان هناك علاقة رياضية تربط بين ثلاث متغيرات (z, y, x) بحيث أن (z) دالة للمتغيرين (y, x) أى أن : $(z = f(x, y))$ فإذا كانت (z) لها قيمة مفردة كدالة لهما فهذا يعنى انه يتم تحديدها بمعرفة قيمتهما عند لحظة ما . فى هذه الحالة يقال أن dz تفاضلية كاملة أو تفاضلية مضبوطة . وموضح ذلك فى الشكل التالى حيث نلاحظ ان عند الانتقال من نقط (A) الى أخرى (C) على المنحنى بين (x), (y) فإن قيمة (z) لاتعتمد على المسار الفعلى الذى اتخذ للوصول الى (C) بداية من (A) معنى ذلك ان (z) اذا اتُّخِذت حول دورة كاملة الى (A) مرة ثانية فإن التكاملية الحلقية تساوى صفراً . ولنفرض ان قيمة الدالة عند النقطة (A) هى (z) وبالانتقال الى (B) ثم الى (C) فإن :



توضيح شرط التفاضلية المضبوطة

شكل (١-٥)

قيمتها عند النقطة B

$$[z + (\partial z / \partial y) dy]$$

وقيمتها عند النقطة C

$$[z + (\partial z / \partial y) dy] + \left[\frac{\partial}{\partial x} (z + (\partial z / \partial y) dy) dx \right]$$

$$= [z + (\partial z / \partial y) dy + (\partial z / \partial x) dx + (\partial^2 z / \partial x \partial y) dy dx] \quad (5-1)$$

بينما اذا تحركنا من (A) الى (D) ثم الى (C) فإن قيمة الدالة نفسها عند D

$$[z + (\partial z / \partial x) dx]$$

وقيمتها عند C :

$$[z + (\partial z / \partial x) dx] + \partial / \partial y [z + (\partial z / \partial x) dx] dy$$

$$= [z + (\partial z / \partial x) dx + (\partial z / \partial y) dy + (\partial^2 z / \partial y \partial x) dx dy] \quad (5-2)$$

وإذا كانت (dz) تفاضلية كاملة فمعنى ذلك يجب أن تكون الدالة عند (C) لها قيمة واحدة بصرف النظر عن أى المسارين تم استخدامه للوصول من نقطة البداية إلى نقطة النهاية . أى أن الجانب الأيمن لمعادلة (5-1) يجب أن يساوى نظيره فى معادلة (5-2) :

$$\therefore (\partial^2 z / \partial x \partial y) = (\partial^2 z / \partial y \partial x) \quad (5-3)$$

وتعتبر معادلة (5-3) شرط التفاضلية المضبوط لدالة ما . ومعناه أن عملية التفاضل بالنسبة للمتغيرين يمكن إجرائها بأى ترتيب دون تغيير فى النتيجة النهائية .

بعد ذلك نأتى إلى نظرية أخرى تنص على أن إذا كانت كل من (z, Y, X) دالة للمتغيرين (y, x) فإن المعادلة :

$$dz = X dx + Y dy \quad (5-4)$$

تستوجب أن :

$$(\partial X / \partial y)_x = (\partial Y / \partial x)_y \quad (5-5)$$

ويتضح ذلك كما يلى :

بما أن (z) دالة للمتغيرين (y, x) بمعنى أن : $z = f(x, y)$

$$\therefore dz = (\partial f / \partial x)_y dx + (\partial f / \partial y)_x dy \quad (5-6)$$

بمقارنة معادلتى (5-4), (5-6) :

$$\therefore X = (\partial f / \partial x)_y, \quad Y = (\partial f / \partial y)_x$$

$$\therefore (\partial X / \partial y)_x = (\partial^2 f / \partial y \partial x) = (\partial^2 / \partial x \partial y) = (\partial Y / \partial x)_y$$

وتعتبر النتيجةان الموضحتان في معادلتى (5-3)، (5-5) - على اسم 'ن تحقيق معادلة (5-4) من العلاقات الهامة في مجال الديناميكا الحرارية . ويضاف لهما نتيجة أخرى لها نفس مستوى الأهمية تلخص في انه اذا كان ثلاث متغيرات (z, y, x) تربطها علاقة ما تتمثل في دالة أخرى (F) فإن :

$$(\partial x / \partial y)_F \cdot (\partial y / \partial z)_F \cdot (\partial z / \partial x)_F = 1 \quad (5-7)$$

ونستكمل عليها كما يلي :

نفرض أن كمية ما (F) كدالة لمتغيرات ثلاث (z, y, x) وانه توجد علاقة ما تربط بين هذه الثلاث متغيرات . إذا اى واحد من (x), (y), (z) يمكن اعتباره دالة لكل من (F) وأى واحد من الآخرين من (x), (y), (z) .

فعلى سبيل المثال اذا اعتبرنا أن (x) دالة لكل من (F), (y) فهذا يعنى :

$$dx = (\partial x / \partial F)_y dF + (\partial x / \partial y)_F dy \quad (5-8)$$

بينما باعتبار (y) دالة لكل من (F), (z) فإن :

$$dy = (\partial y / \partial F)_z dF + (\partial y / \partial z)_F dz \quad (5-9)$$

وبالتعويض عن (dy) من معادلة (5-9) في معادلة (5-8) :

$$\begin{aligned} \therefore dx &= (\partial x / \partial F)_y dF + (\partial x / \partial y)_F [(\partial y / \partial F)_z dF + (\partial y / \partial z)_F dz] \\ &= [(\partial x / \partial F)_y + (\partial y / \partial F)_F] df + [(\partial y / \partial z)_F (\partial x / \partial y)_F] dz \end{aligned} \quad (5-10)$$

ولكن بما ان (x) تعتبر ايضا دالة لكل من (F), (z) :

$$\therefore dx = (\partial x / \partial F)_z dF + (\partial x / \partial z)_F dz \quad (5-11)$$

$$\therefore (\partial x / \partial y)_F (\partial y / \partial z)_F = (\partial x / \partial z)_F$$

$$\therefore (\partial x / \partial y)_F (\partial y / \partial z)_F (\partial z / \partial x) = 1 \quad (5-12)$$

ولنحاول الآن الاستفادة من هذه النتائج (معادلات (5-3), (5-5), (5-12)) بالنسبة للدوال الديناميكية الحرارية .

هذه الدوال بعضها تكرر ذكره في الابواب السابقة ومع ذلك سنعيد ذكره هنا بشرط ان يتصف بخاصية " الدالة المضبوطة " (معادلة (5-3)) .

مثال (٥-١):

اثبت ان للغاز المثالي فان الحجم والضغط ودرجة الحرارة يمثل كل منها دالة مضبوطة .

الحل :

$$PV = nRT$$

$$\therefore \partial T / \partial P = V / nR , \quad \partial / \partial V (\partial T / \partial P) = (\partial^2 T / \partial V \partial P) = 1 / nR$$

$$, \quad \partial T / \partial V = P / nR , \quad \partial / \partial P (\partial T / \partial V) = (\partial^2 T / \partial P \partial V) = 1 / nR$$

ويتضح من ذلك أن (T) دالة مضبوطة .

وبنفس الاسلوب يتبين ان الحجم والضغط لهما نفس الخاصية .

والدوال الديناميكية الحرارية المتصفة كل منها بهذه الخاصية علاوة على:

(١) درجة الحرارة (٢) الحجم (٣) الضغط ويربطها $PV = nRT$ هي:

(٤) الطاقة الداخلية (U) :

يتضح مفهومها وفي أبسط الصور من القانون الأول للديناميكا الحرارية :

$$dU = dQ - dW = TdS - PdV \quad (5-13)$$

(٥) دالة ضابطة التغير (الانتروبيا (S)) :

وهذه أيضا يتضح مفهومها مباشرة وفي أبسط الصور من القانون الثاني :

$$dS = dQ/T \quad (5-14)$$

(٦) دالة الانتالبي (H) :

وهي تعرف كما اشرنا في صفحة (١٦٨) بالمعادلة :

$$H = U + PV \quad (5-15)$$

وهذه الدالة ذات أهمية خاصة في مجال الكيمياء والكيمياء الهندسية والصناعة علاوة على أهميتها في فيزياء الديناميكا الحرارية . ومعادلة (5-15) تؤدي مباشرة الى :

$$dH = dU + (PdV + VdP) = (dU + PdV) + VdP$$

$$\therefore dH = T dS + V dP \quad (5-16)$$

وفي معظم تجارب " السعة الحرارية " يتم الحصول على النتائج الخاصة بها مع ثبوت الضغط ($dP = 0$) ولهذا السبب تسمى الانتالبي بالمحتوى الحراري . ($dH = T dS = dQ$)_P

(٧) دالة الطاقة الحرة لهلمهولتز ' (F) :

كما اسمها ماكسويل " الطاقة المتاحة " او دالة الجهد الديناميكي الحرارى مع ثبوت الحجم . وتعرف من المعادلة :

$$F = U - TS \quad (5-17)$$

$$\therefore dF = - S dT - P dV \quad (5-18)$$

وهذه الصورة التفاضلية توضح لنا ان اثناء التغير الديناميكي الحرارى المصحوب بثبوت درجة الحرارة فان دالة لهلمهولتز تمثل الطاقة المتاحة فى هذه الحالة لبذل شغل لهذا يمكن القول إذا انها تقابل طاقة الوضع " mgh " لمجموعة ميكانيكية يمكن ان تستخدم فى التحرك بتحويلها كطاقة متاحة الى طاقة حركة .

من ناحية أخرى فان نفس المعادلة (5-18) يتضح منها انه فى حالة ثبوت الحجم فإن

$$(\partial F / \partial T) = - S \quad (5-19)$$

أى أن الانتروپيا هى معدل تغير الطاقة الحرة لهلمهولتز بالنسبة لتغير درجة الحرارة مع ثبوت الحجم . وبالتعويض من معادلة (5-19) فى معادلة (5-18) نحصل على التعبير التالى للطاقة الداخلية :

$$U = F - T (\partial F / \partial T)_V \quad (5-20)$$

وهذه الصورة تعرف باسم معادلة " طومسون - هلمهولتز - جيبز " وترجع أهميتها الى انها لا تستخدم الحسابات الخاصة بالانتروبيا التى فى بعض الاحيان تكون صعبة الى حد ما .

(٨) دالة الطاقة الحرة لجيبز ' (G) :

أو دالة الجهد للتغير الديناميكي الحرارى مع ثبوت الضغط . وهى تعرف من المعادلة :

$$G = U - TS + PV = H - TS \quad (5-21)$$

$$\therefore dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$\therefore dG = - SdT + VdP \quad (5-22)$$

بعد هذه التعريفات الموجزة للدوال الديناميكية الحرارية الثمانية نبدأ فى اشتقاق معادلات ماكسويل وعلاقات ماكسويل هذه عبارة عن اربعة معادلات تفاضلية وهى تربط اربعة من الدوال : الحجم (V) والضغط (P) والانتروبيا (S) ودرجة الحرارة (T) ويتم التوصل الى أى منها تبعا لاختيار اثنين من تلك الدوال الاربعة واعتبارهما متغيرين متغيرين مستقلين بمعنى أن :

- المعادلة الاولى لماكسويل تستنتج باعتبار ان (V), (S) متغيرين مستقلين .
- المعادلة الثانية لماكسويل تستنتج باعتبار ان (V), (T) متغيرين مستقلين .
- المعادلة الثالثة لماكسويل تستنتج باعتبار ان (S), (P) متغيرين مستقلين .
- المعادلة الرابعة لماكسويل تستنتج باعتبار ان (P), (T) متغيرين مستقلين .

Gibbs¹

والآن ندرس كيفية تحقيق ذلك :

اشتقاق المعادلة الاولى لماكسويل : (باعتبار S, V متغيرين مستقلين)

نبدأ بمعادلة (5-13) وهي القانون الاول للديناميكا الحرارية :

$$dU = TdS - PdV$$

ونستخدمها للحصول على المشتقة التفاضلية الجزئية مرة بالنسبة للحجم مع ثبوت الانتروبيا ومرة أخرى بالنسبة للانتروبيا مع ثبوت الحجم

$$(\partial U / \partial V)_S = -P \quad (5-23)$$

$$, \quad (\partial U / \partial S)_V = T \quad (5-24)$$

وبإجراء التفاضل الجزئي ثانية على معادلة (5-23) بالنسبة للانتروبيا وعلى معادلة (5-24) بالنسبة للحجم . نحصل على :

$$, \quad (\partial^2 U / \partial S \partial V) = -(\partial P / \partial S)_V \quad (5-25)$$

$$, \quad (\partial^2 U / \partial V \partial S) = (\partial T / \partial V)_S \quad (5-26)$$

وفي ضوء ما درسناه في الامثلة ((٣-٤)) صفحة (١٦٤) و ((٤-١٢)) صفحة (١٦١) و ((٥-١)) صفحة (٢٠٣) فان كلا من T, V, S, U تتصف بخاصية التفاضلية المضبوطة . معنى ذلك ان الجانب الايسر من معادلة (5-25) يساوى الجانب الايسر من معادلة (5-26) .

$$\therefore (\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V \quad (5-27)$$

وهذه هي المعادلة الأولى لماكسويل .

المعادلة الثانية لماكسويل : (باعتبار T, V متغيرين مستقلين)

إذا بدأنا بمعادلة (5-17) الخاصة بدالة الطاقة الحرة لهلمهولتز (F) :

$$F = U - TS$$

نلاحظ ان الجانب الايمن منها يشتمل على الدوال (S, T, U) التي يتميز كل منها بخاصية التفاضلية المضبوطة وبالتالي فإن الدالة (F) تتميز بنفس الخاصية . وعلى ذلك من المعادلة :

$$dF = - SdT - PdV$$

$$\therefore (\partial F / \partial V)_T = -P \quad (a) \quad (\partial F / \partial T)_V = -S \quad (b)$$

$$, \quad (\partial / \partial T) (\partial F / \partial V) = - (\partial P / \partial T)$$

$$, \quad (\partial / \partial V) (\partial F / \partial T) = - (\partial S / \partial V)$$

$$\therefore (\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V \quad (5-28)$$

وهذه هي المعادلة الثانية لماكسويل .

المعادلة الثالثة لماكسويل : (باعتبار P, S متغيرين مستقلين)

هنا نبدأ بمعادلة (5-15) الخاصة بتعريف دالة الانتالبى (H) :

$$H = U + PV$$

يتضح لنا أيضا ان (H) تتميز بخاصية التفاضلية المضبوطة وعلى ذلك من العلاقة (5-16) :

$$dH = TdS + VdP$$

$$\therefore (\partial H / \partial S)_P = T \quad (e) \quad , \quad (\partial H / \partial P)_S = V \quad (d)$$

$$, \quad (\partial / \partial P) (\partial H / \partial S) = (\partial T / \partial P)_S$$

$$, \quad (\partial / \partial P) (\partial H / \partial P) = (\partial V / \partial S)_P$$

$$\therefore (\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P \quad (5-29)$$

وهذه هي المعادلة الثالثة لماكسويل .

المعادلة الرابعة لماكسويل : (باعتبار T, P متغيرين مستقلين) :

نبدأ هنا بمعادلة (5-21) الخاصة بتعريف دالة الطاقة الحرة لجيبز :

$$G = U - TS + PV$$

ومرة أخرى يتضح لنا ان (G) تتميز بخاصية التفاضلية المضبوطة ، ومن العلاقة (5-22) :

$$dG = - SdT + VdP$$

نحصل على

$$(\partial G / \partial P)_T = V \quad (e) \quad , \quad (\partial G / \partial T)_P = - S \quad (f)$$

$$\begin{aligned}
& , \quad (\partial/\partial T) (\partial G/\partial P) = (\partial V/\partial T)_P \\
& , \quad (\partial/\partial P) (\partial G/\partial T) = - (\partial S/\partial P)_T \\
\therefore \quad (\partial V/\partial T)_P &= - (\partial S/\partial P)_T \quad (5-30)
\end{aligned}$$

وهذه هي المعادلة الرابعة لمكسويل .

بعض التطبيقات التي توضح كيفية الاستفادة من معادلات ماكسويل :

(١) دالة الجهد الكيميائي الديناميكي الحرارى :

إذا فرض ان لدينا مخلوط من الغازات حيث يوجد من المادة الاولى عدد (n_1) من الكيلوجرامات الجزيئية . ومن المادة الثانية عدد (n_2) .. الخ . فإن العلاقة $(dU = TdS - PdV)$ الخاصة بمادة واحدة (نقية) يجب ان تستبدل بعلاقة أخرى تأخذ فى الاعتبار تأثير التواجد المختلط للمواد المختلفة مع بعضها وبالطبع يرتبط ذلك بعدد الكيلوجرامات الجزيئية (n_i) من كل مادة (I) . وعلينا إذا أن نفترض ان الطاقة الداخلية تعتمد ايضا على الأعداد (n_i) بجانب اعتمادها على الانتروبيا والحجم . أى أن التفاضلية (dU) يجب ان تأخذ الصورة التالية :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (5-31)$$

وبمقارنة معادلة (5-31) بمعادلة (5-13) نجد أن :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T \quad , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P$$

وهذه النتيجة جعلت العالم جيبز يفسر المشتقة

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}}$$

على انها تعبر عن دالة ديناميكية حرارية (μ_i) تضاف الى بقية الدوال التى سبق الاشارة اليها . وأسماها جيبز " دالة الجهد الديناميكي الحرارى الكيميائى " - للمادة (i) - وبذلك :

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (5-32)$$

وعلى ذلك يصبح التعبير لتفاضلية للطاقة الداخلية فى الحالة العامة لمخلوط من مواد متعددة كالتالى :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5-33)$$

(الذى يختزل الى معادلة (5-13) فى حالة المادة النقية حيث ان dn_i تساوى صفرا تبعا لقانون حفظ المادة والطاقة) .

ويتضح المفهوم الفيزيائي للمعادلات (5-31), (5-32), (5-33) على انها تعبر عن مشاركة للوصول الى حالة الاتزان الديناميكي الحرارى لمجموعة ما . فمثلا :

أ - لو اعتبرنا حيزين متلامسين حراريا ولكل منهما درجة حرارة خاصة به واحدهما يشتمل على مادة ما فى طور بتركيز (n_i) والحيز الآخر يشتمل على نفس المادة بنفس التركيز (n_i) فانه يحدث سريان للطاقة من الطور الذى فى درجة حرارة مرتفعة الى الطور الذى فى درجة حرارة منخفضة الى ان تصبح درجتى حرارتهما متساوية ويتم الوصول الى حالة الاتزان الحرارى .

ب - لو اعتبرنا طورين يتميزان بضغطين مختلفين ويفصلهما جدار قابل للازاحة فإن الطور الذى ضغطه اعلى يحدث ازاحة فى هذا الجدار بحيث يكتسب حيزه زيادة فى الحجم على حساب حيز الطور الآخر الى ان يصبح الضغطين متساويين ويتم الوصول الى حالة اتزان ديناميكي حرارى بالنسبة للضغط .

ج - لو اعتبرنا طورين يتميزان بنفس درجة الحرارة (T) ونفس الضغط (P) وان هناك امكانية تبادل جسيمات من نوعية ما (I) وهاتين الطورين يتميزان بقيمتين مختلفتين للجهد الكيميائي (μ_i) فانه يتم سريان محصل للجسيمات من النوعية (I) من الطور ذى الجهد الكيميائي الاعلى حتى تتساوى قيمتى (μ_i) للطورين ويتم الوصول الى حالة اتزان ديناميكي حرارى بالنسبة لسريان المادة .

د - لو اعتبرنا سطحين متلامسين لمعدنين مختلفين ولهما نفس درجة الحرارة يلاحظ انه يحدث حركة تبادليه بين "الغاز الالكترونى" الذى يسبح فى الشبكة البلورية لكل منهما. وتستمر هذه الحركة حتى يتم اتزان مستوي فرمى^١ وهاذان فى الحقيقة يمثلان دالة الجهد الكيميائي لكل منهما .

^١ Fermi Level

وربما نكون قد لاحظنا من معادلات (a), (b), (c), (d), (e), (f) أن درجة الحرارة والضغط والحجم والانتروبيا لكل منهما أكثر من صورة تفاضلية لتعريفها بمعنى أن :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_i} \quad (5-34)$$

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} \quad (5-35)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i} \quad (5-36)$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} \quad (5-37)$$

ولذلك يمكننا ان نعبر عن دالة الجهد الكيميائي على النحو التالي :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}} \quad (5-38)$$

(٢) معادلتى (T.dS) للمادة النقية :

بالتعبير عن الانتروبيا لمادة نقية كدالة لكل من (T), (V), فإن :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

ومن المعادلة الثانية لماكسويل تصبح هذه المعادلة :

$$dS = (\partial S/\partial T)_V dT + (\partial P/\partial T)_V dV$$

ويضرب المعادلة هذه في (T) :

$$T.dS = T (\partial S/\partial T)_V dT + T (\partial P/\partial T)_V dV$$

ولكن الحرارة النوعية الجزيئية مع ثبوت الحجم (C_V) عبارة عن :

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V - 0 + 0 = T (\partial S/\partial T)_V$$

وبالرجوع الى معادلة (5-33) .

$$\therefore T.dS = C_V dT + T (\partial P/\partial T)_V dV \quad (5-39)$$

وبالمثل : بالتعبير عن الانتروپيا لمادة نقية كدالة لكل من (T), (P) فإن :

$$dS = (\partial S/\partial T)_P dT + (\partial S/\partial P)_T dP$$

$$\therefore T.dS = T(\partial S/\partial T)_P dT + T(\partial S/\partial P)_T dP$$

ومن المعادلة الرابعة لماكسويل تصبح هذه المعادلة :

$$T.dS = T(\partial S/\partial T)_P dT - T(\partial V/\partial T)_P dP \quad (5-40)$$

$$dH = TdS + VdP + 0 \quad \text{وحيث ان للمادة النقية}$$

بينما

$$C_P = (\partial H/\partial T)_P \quad \therefore C_P = T(\partial S/\partial T)_P$$

وبذلك تصبح معادلة (5-40) :

$$\therefore T.dS = C_p dT - T(\partial V/\partial T)_P dP \quad (5-41)$$

(٣) الفرق بين (C_p) , (C_v) لمادة نقية بدلالة معامل ازدياد الحجم (β) ومعامل الانضغاطية $(K)_T$:

بمساواة معادلتى (5-39), (5-41) :

$$C_p dT - T(\partial V/\partial T)_P dP = C_v dT + T(\partial P/\partial T)_V dV$$

$$dT = \frac{T(\frac{\partial P}{\partial T})_V}{C_p - C_v} dV + \frac{T(\frac{\partial V}{\partial T})_P}{C_p - C_v} dP \quad (5-42)$$

ولكن باعتبار درجة الحرارة دالة للحجم والضغط :

$$dT = (\partial T/\partial V)_P dV + (\partial T/\partial P)_V dP \quad (5-43)$$

إذا بمقارنة معاملات (dV) , (dP) فى المعادلتين السابقتين (5-42), (5-43) نجد أن :

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_P = \frac{T(\frac{\partial P}{\partial T})_V}{C_p - C_v} \quad , \quad (\frac{\partial T}{\partial P})_V = \frac{T(\frac{\partial V}{\partial T})_P}{C_p - C_v}$$

$$\therefore C_p - C_v = T(\partial V/\partial T)_P (\partial P/\partial T)_V$$

وبما أن :

$$(\partial P / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_P (\partial V / \partial P)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_V$$

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{TV\beta^2}{(K)_T} \quad (5-44)$$

وذلك بائنا استقنا من التعريفين التاليين :

$$\beta = (1/V) (\partial V / \partial T)_P = \text{معامل ازدياد الحجم لما ة}$$

معامل الانضغاطية مع ثبوت درجة حرارتها =

$$(\kappa)_T = - (1/V) (\partial V / \partial P)_T \quad (5-45)$$

وتعتبر معادلة (5-44) من المعادلات الهامة فى موضوع اديناميكا الحرارية .

ومنها يتصح مايلى :

أ - بما ان المشتقة التفاضلية $(\partial P/\partial V)$ دائما سالبة بينما المربع $[(\partial V/\partial T)^2]$ بالضرورة كمية موجبة فان حاصل الطرح $(C_p - C_v)$ لا يمكن ان يكون كمية سالبة بمعنى ان (C_p) لا يمكن ان تكون اصغر من (C_v) .

ب - عند درجة الصفر المطلق فان (C_p) تساوى (C_v) .

ج- بالنسبة للماء المعلوم ان عند درجة 4 درجة مئوية تصل كثافته الى اقصى قيمة لها وهذا يعنى ان التفاضلية $(\partial V/\partial T)_p$ عند هذه الدرجة تساوى صفرا وبالتالي $(C_p = C_v)$.

(٤) النسبة $(C_p / C_v) = \gamma$ - نسبة بواسون^١

بما ان فى حالة التغير القسرى $(dS = 0)$ إذا من معادلتى (5-39), (5-41) نجد أن :

$$C_v dT = -T (\partial P/\partial T)_v dV_s , C_p dT = T (\partial V/\partial T)_p dP_s$$

$$C_p/C_v = - \{[(\partial V/\partial T)_p]/[(\partial P/\partial T)_v]\} \cdot (\partial P/\partial V)_s$$

ولكن

$$\{[(\partial V/\partial T)_p]/[(\partial P/\partial T)_v]\} = - (\partial V/\partial P)_T$$

$$\therefore C_p/C_v = \gamma = [(\partial P/\partial V)_s]/[(\partial P/\partial V)_T] = [-V(\partial P/\partial V)_s]/[-V(\partial P/\partial V)_T]$$

$$= (K)_T / (K)_s \quad (5-46)$$

^١ Poisson

ولقد تم إجراء العديد من التجارب العملية - ولازال الكثير منها يجرى الى الآن باستخدام مقياس التداخل الضوئي ومطياف حيود الاشعة السينية - وذلك بغرض التعرف على مدى التوافق بين نتائج المشاهدات التجريبية وبين ما تنص عليه العلاقات النظرية التي ذكرنا بعضها هنا .

مثال (٥-٢):

احسب C_V ، لمادة الزئبق باستخدام النتائج التجريبية التالية :

$$C_p = 28.0 \quad \text{J. mole}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1} ,$$

$$T = 273 \quad ^\circ\text{K} ,$$

$$(K)_T = 3.9 \times 10^{-11} \quad \text{Pascal} ,$$

$$V = 1.47 \times 10^{-5} \quad \text{m}^3 \cdot \text{Mole}^{-1} ,$$

$$\beta = 1.81 \times 10^{-6} \quad ^\circ\text{K}^{-1} ,$$

الحل :

$$C_p - C_V = \frac{TV\beta^2}{(K)_T}$$

$$C_V = (28.0) - \frac{(273).(1.47 \times 10^{-5}).(1.81 \times 10^{-4})}{(3.9 \times 10^{-11})}$$

$$= 24.6 \quad \text{J.mole}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$, \quad \frac{C_p}{C_V} = (28.0)/(24.6) = 1.14$$

مثال (٣-٥) :

في معالجة مسائل الآلات الحرارية - على سبيل المثال الآلة البخارية - رأينا أن الدورات الديناميكية الحرارية للآلة يمكن تمثيلها بيانياً بين الحجم والضغط أو بين الانتروبيا ودرجة الحرارة . اثبت ان عناصر المساحة المقابلة متساوية على المنحنيين .

الحل :

لنفرض أن حالة المادة تحت الدراسة تتحدد بمتغيرين مستقلين لنرمز لهما بالرمزين (y, x) . ولو اعتبرنا ان كلا من الضغط (P) والحجم (V) ودرجة الحرارة (T) والانتروبيا (S) دالة لهاتين المتغيرين (y, x) اذا :

$$dP = (\partial P/\partial x) dx + (\partial P/\partial y) dy \quad (i)$$

$$, \quad dV = (\partial V/\partial x) dx + (\partial V/\partial y) dy \quad (ii)$$

$$, \quad dT = (\partial T/\partial x) dx + (\partial T/\partial y) dy \quad (iii)$$

$$, \quad dS = (\partial S/\partial x) dx + (\partial S/\partial y) dy \quad (iv)$$

ونعلم من القانون الاول للديناميكا الحرارية ان

$$dU = TdS - PdV \quad (v)$$

وهذه تصبح بالصورة التالية بعد التعويض عن (dS), (dV) من (iv), (ii) على الترتيب :

$$\begin{aligned} dU &= T ((\partial S/\partial x)_y dx + (\partial S/\partial y)_x dy) - P ((\partial V/\partial x)_y dx + (\partial V/\partial y)_x dy) \\ &= (T(\partial S/\partial x)_y - P(\partial V/\partial x)_y) dx + (T(\partial S/\partial y)_x - P(\partial V/\partial y)_x) dy \quad (vi) \end{aligned}$$

$$\therefore dU = (\partial U/\partial x) dx + (\partial U/\partial y) dy \quad (vii)$$

ومن معادلتى (vi), (vii) يتبين لنا أن :

$$\partial U/\partial x = T (\partial S/\partial x)_y - P (\partial V/\partial x)_y$$

$$, \quad \partial U/\partial y = T (\partial S/\partial y)_x - P (\partial V/\partial y)_x$$

ولكن بما أن (dU) تتميز بأنها تفاضلية مضبوطة

$$\therefore (\partial/\partial y) (\partial U/\partial x)_y = (d/dx) (\partial U/\partial y)_x$$

$$\therefore (\partial/\partial y) (T(\partial S/\partial x)_y - P(\partial V/\partial x)_y) = (\partial/\partial x) (T(\partial S/\partial y)_x - P(\partial V/\partial y)_x)$$

$$\therefore (\partial T/\partial y) (\partial S/\partial x) - (\partial P/\partial y) (\partial V/\partial x)$$

$$= (\partial T/\partial x) (\partial S/\partial y) - (\partial P/\partial x) (\partial V/\partial y)$$

$$\therefore (\partial P/\partial x) (\partial V/\partial y) - (\partial P/\partial y) (\partial V/\partial x)$$

$$= (\partial T/\partial x) (\partial S/\partial y) - (\partial T/\partial y) (\partial S/\partial x) \quad (\text{viii})$$

والتمثيل الهندسي^١ لهذه النتيجة (viii) تعني ان عناصر المساحة المتقابلة متساوية سواء بالنسبة للضغط والحجم كاحداثيات أو الانثروبيا ودرجة الحرارة كاحداثيات مقابلة لها .

مثال (٤-٥) :

إذا بدأنا من معادلة (5-43) بصفحة (٢١٥) برهن على ان الفرق $(C_p - C_v)$ بدلا من انه يساوى الثابت العالمى (R) فى حالة الغاز المثالى فانه يساوى فى حالة غاز يتبع معادلة فان در فالز عبارة عن :

$$C_p - C_v = R (1 + 2 a/RTV)$$

الحصل :

بالنسبة لغاز مثالى فان معادلة (5-43) تؤدي فعلا الى النتيجة المعروفة لنا جميعا
وهى :

^١ Geometrical Representation

$$\begin{aligned}
C_p - C_v &= T \cdot (\partial P / \partial T)_V \cdot (\partial V / \partial T)_P \\
&= T \cdot (nR/P) \cdot (nR/V)
\end{aligned}$$

وحيث ان هنا $n = 1$:

$$\therefore C_p - C_v = T \cdot (R^2/PV) = T \cdot (R^2/RT) = R$$

أما في حالة غاز يتبع معادلة فان در فالز :

$$\begin{aligned}
\left(P + \frac{a}{V^2}\right) &= \frac{RT}{V-b} \\
\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{V-b} \\
\therefore \left(-\frac{2a}{V^3} + \frac{RT}{(V-b)^2}\right) &= \frac{R}{V-b} \\
C_p - C_v &= \frac{(T) \cdot (R/(V-b)) \cdot (R/(V-b))}{(RT/(V-b)^2) - (2a/V^3)} \\
&= R \left(1 + \frac{2a}{RTV}\right)
\end{aligned}$$

باعتبار أن ثابتي فان در فالز (a, b) صغيرين .

بسم الله الرحمن الرحيم

الباب السادس

قوانين توزيع الجسيمات احصائيا
على مستويات الطاقة في اطار ميكانيكا الكم

**Quantum-Statistics Particle-Distribution
Laws Among Energy Levels**

الباب السادس

قوانين توزيع الجسيمات احصائيا على مستويات الطاقة فى اطار ميكانيكا الكم

سبق ان ذكرنا انه بمجرد وصول غاز ما الى حالة اتزان ديناميكي حرارى عند درجة حرارة (T) فإن ذلك يعنى ان نسبة معينة (لا تتغير بمرور الوقت) من جزيئاته تشغل مستوى طاقة معين . وفى حالة الغاز المثالى تتمثل هذه المستويات فى طاقة الحركة الانتقالية كما رأينا أثناء دراستنا لقانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات تبعاً لسرعاتها (راجع صفحة) .

وهناك قوانين احصائية مرتبطة بهذه الظاهرة تتمثل فيما يعرف بقانون (بولتزمان وماكسويل) وقانون (فيرمى وديراك) وقانون (بوز واينشتاين) سوف نحاول تدارسها على التوالى بخصوص توزيع الجسيمات على الحالات الكمية المنتمة لمستويات الطاقة المتاحة فى مجموعة فيزيائية معينة . وربما يكون من المناسب قبل مناقشة هذه القوانين ان نقدم مراجعة سريعة لجزئية خاصة بعملية "التبديل والتوافق" لعناصر مجموعة ما .

ونبدأ بمثال بسيط للغاية عبارة عن مجموعة تشتمل على خمس حروف (A, B, C, D, E) والمراد معرفة عدد السبل التى يمكن بها ان نستخلص حرفين فقط من هذه الحروف الخمسة . وفى شكل (٦-١) يتضح ان هذا العدد يساوى (٢٠) طريقة لاستخلاص حرفين من هذه الحروف الخمسة .

N ولنرمز لعدد عناصر "المجموعة الشاملة" بالرمز

M بينما عدد عناصر "المجموعة المستخلصة" بالرمز

AB	BA	CA	DA	EA
AC	BC	CB	DB	EB
AD	BD	CD	DC	EC
AE	BE	CE	DE	ED

شكل (٦-١) تباديل حرفين من خمسة حروف

نلاحظ في هذا المثال البسيط ان الحرف الأول يكون امامه خمس فرص للاختيار (أى العدد الكلى لعناصر المجموعة و $(N = 5)$) وأمام الحرف الثانى اربع فرص للاختيار (أى بعدد $(N - M + 1) = (5 - 2 + 1)$. وهكذا وبذلك يمكن القول ان عدد التباديل المتاحة لتكوين مجموعات عدد عناصر كل منها (M) باستخلاص هذا العدد (M) من مجموع كلى (N) لهذه العناصر عبارة عن :

$${}_N P_M = N(N-1)(N-2) \dots (N-M+2)(N-M+1) \quad (6-1)$$

حيث ${}_N P_M$ عدد تباديل العينات من العدد (N) بأن يستخلص فى كل مرة عدد (M) وبما أن

$$\begin{aligned} N! &= N(N-1) \dots (N-M+1) \cdot [(N-M)(N-M-1) \dots (2)(1)] \\ &= ({}_N P_M) \cdot [(N-M)!] \end{aligned}$$

$$\therefore {}_N P_M = \frac{N!}{(N-M)!} \quad (6-2)$$

وهذه النتيجة تم الوصول اليها على فرض اخذ ترتيب العناصر داخل المجموعة

(N) فى الاعتبار وانها مميزة عن بعضها . (من هذه النتيجة نلاحظ عند وضع $N = M$ فان $(N \ N)$ تساوى $(N!/(N - N)!) = (N!/0!)$ وتساوى $(N!)$ لان $(0!)$ تساوى الوحدة لانه بوضع $(N = 1)$ فى المعادلة $(N - 1) ! = (N) !$ نحصل على $(0! = 1!/1!)$.

نلاحظ ايضا فى شكل (١-٦) أن عمليات استخلاص العينات قد تمت دون أن

يحل عنصر محل عنصر آخر .

AB	BA	CA	DA	EA
AC	BC	CB	DB	EB
AD	BD	CD	DC	EC
AE	BE	CE	DE	ED
AA	BB	CC	DD	EE

شكل (٢-٦)

مثل شكل (١-٦) ولكن مع الاحال

أما اذا كان هناك إحلال عنصر مكان الآخر نلاحظ ان شكل (١-٦) يصبح كما فى شكل (٢-٦) حيث يتم استخلاص حرفين من العدد الكلى $(N = 5)$ مع امكانية الاحلال. ونتيجة ذلك انه علاوة على العشرين مرة من التباديل فى شكل (١-٦) يضاف خمس مكررات تتمثل فى (AA, BB, CC, DD, EE) . وفى العموم تستبدل (N^M) المعطاه فى معادلة (6-2) بما يأتى :

$$N^C_M = (N^M)_{\text{مع الاحلال}} = N^M \quad (6-3)$$

والآن لنفرض ان عملية استخلاص العينات بعدد (M) من العدد الكلى (N) يتم

دون مراعاة لترتيب العناصر فى العينة المستخلصة (فى المثال الذى بدأنا به هذا يعنى أن

(ABCDE) كما لو كانت (BCADE) ... الخ . لذلك فإن عدد " التجمعات " أو

التوافيق الممكنة

AB	BC	CD	DE
AC	BD	CE	
AD	BE		
AE			

(لا معنى فى هذه الحالة لكلمة تبديل) .

فى المثال الخاص بمعادلة (١-٦) يصبح

الشكل الجديد لمجموعة العينات كما هو

معطى فى شكل (٣-٦) حيث اعتبر $AB =$

BA ... الخ.

شكل (٣-٦) استخلاص عينات من

بذلك يصبح عدد العينات (التجمعات) حرفين دون اخذ ترتيب الحروف فى

المستخلصة عشرة بدلا من عشرين كما الاعتبار من مجموع الخمس حروف.

حدث فى شكل (١-٦).

وهذا يعنى ان عدد التجمعات N_M لعينات بعدد (M) فى كل عينة من مجموع

كلى (N) :

$$N^C_M = \left(\frac{N!}{(N - M)!} \right) \div (M!)$$

$$= \frac{N!}{M! (N - M)!}$$

$$= \frac{N^P_M}{M!}$$

(عدد التبديل لعناصر عددها الكلى (N))

مستخلص منها عينات بعدد (M) فى كل مرة)

$$= \frac{N^P_M}{M!} \quad (6-4)$$

(عدد التبديل للعدد M من العناصر داخل العينة)

(أ) قانون بولتزمان وماكسويل (للتوزيع الاحصائي لجزيئات غاز مثالي على الحالات الكمية المنتمية لمستويات الطاقة) :

لنفرض ان عينة من غاز تشتمل على عدد كبير (N) من الجزيئات فى حالة اتزان ديناميكي حرارى عند درجة (T) كلفن . والسؤال المراد الاجابة عليه هو: "ماهى احتمالية تواجد جسيم ما فى مستوى طاقة معين (ϵ_1) " والسؤال على هذه الصورة يمكن اعتباره على الصيغة المكافئة التالية : " اذا اعطينا عدد كبير (N) من الجسيمات لديها نفس الفرصة لشغل مستويات الطاقة $(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots)$ ما هو عدد الجسيمات (N_i) من هذا المجموع الذى يشغل الحالات الكمية المنتمية لمستوى الطاقة (ϵ_i) ، وللاجابة على هذا السؤال نفرض ان :

العدد الكلى (N) من الجزيئات (او الجسيمات) موزع على الحالات الكمية المختلفة المقابلة لمستويات الطاقة $(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots)$ على النمط التالى :

عدد (N_1) من الجسيمات تشغل الحالات الكمية المنتمية للمستوى (ϵ_1)

عدد (N_2) من الجسيمات تشغل الحالات الكمية المنتمية للمستوى (ϵ_2)

عدد (N_3) من الجسيمات تشغل الحالات الكمية المنتمية للمستوى (ϵ_3)

..... و

عدد (N_i) من الجسيمات تشغل الحالات الكمية المنتمية للمستوى (ϵ_i)

وأول ما نود الحصول عليه هو عدد السبل (W) الممكن عن طريقها تحقيق مثل هذا التوزيع ($N_1, N_2, N_3, \dots, N_i, \dots$) فيكون التوزيع الأكثر احتمالية لتواجده في الواقع الفيزيائي هو الذى يتحقق بأكبر عدد (W) من تلك السبل .

يمكن حساب (W) كما يلى :

من العدد الكلى (N) للجسيمات الموجودة فى المجموعة الفيزيائية المعطاء والتى فى حالة أتران ديناميكي حرارى وتمتلك طاقة كلية (ϵ_{tot}) نختار عدد (N_1) ليشغل المستوى (ϵ_1) حيث يتم هذا الاختيار - تبعا لمعادلة (6-4) - بعدد من السبل (W_1) عبارة عن :

$$W_1 = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \quad (6-5)$$

بعد ذلك يتبقى عدد من الجسيمات ($N - N_1$) نختار منها عدد (N_2) ليشغل المستوى (ϵ_2) ويكون عدد السبل (W_2) لتحقيق ذلك - أيضا بتطبيق معادلة (6-4) - مساويا لما يلى :

$$W_2 = \frac{(N - N_1)!}{N_2!(N - N_1 - N_2)!} \quad (6-6)$$

وبنفس النمط نختار من العدد المتبقى ($N - N_1 - N_2$) عدد (N_3) من الجسيمات ليشغل المستوى (ϵ_3) ويتم ذلك بعدد من السبل (W_3) عبارة عن :

$$W_3 = \frac{(N - N_1 - N_2)!}{N_3!(N - N_1 - N_2 - N_3)!} \quad (6-7)$$

وهكذا الى أن يتم للعدد الكلى (N) اشغال المستويات المتاحة بحيث ان يتحقق دائما الشرطين الفيزيائيين التاليين :

(١) بما أن العدد الكلى للجسيمات (N) ثابت :

$$\therefore \sum N_i = N = \text{كمية ثابتة} \quad (6-8)$$

(٢) بما أن الطاقة الكلية للمجموعة التى تشتمل على هذا العدد (N) ثابتة :

$$\therefore \sum \epsilon_i N_i = \epsilon_{\text{tot}} = \text{كمية ثابتة} \quad (6-9)$$

حينئذ يكون العدد الكلى (W) من السبل التى يتحقق بها نمط توزيع الجسيمات $(N_1, N_2, N_3, \dots, N_i, \dots)$ عبارة عن حاصل الضرب (W_1, W_2, W_3, \dots) :

$$W = \left(\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \right) \left(\frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \right) \left(\frac{(N-N_1-N_2)!}{N_3!(N-N_1-N_2-N_3)!} \right) \dots$$

$$= \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (6-10)$$

وبما ان $(N_1), (N_2)$ و .. الخ كل منها عبارة عن عدد كبير للغاية فى واقع الأمر إذا من الأنسب ان نتعامل مع لوغاريتم كل منها ، على النحو التالى :

$$\ln W = \ln N! - (\ln (N_1!) + \ln (N_2!) + \ln (N_3!) + \dots)$$

$$= \ln N! - \sum_i \ln (N_i!) \quad (6-11)$$

وهذه الصورة يمكن تبسيطها أكثر بالاستفادة من التقريب المعروف باسم "تقريب استيرلنج"^١ - راجع مثال (٦-٣) صفحة (٢٥٩) - الذى ينص على ان فى حالة ما اذا كان عددا ما (n) كبيرا لدرجة كافية فإن :

$$\ln (n!) = n \ln n - n \quad (6-12)$$

وبذلك تصبح معادلة (6-11) كما يلى :

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N - \sum_i [N_i \ln N_i - N_i] \\ &= N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \end{aligned} \quad (6-13)$$

ومعنى اننا نحاول التعرف على اكبر قيمة لعدد السبل (W) وبالتالى اكبر قيمة للجانب الايسر من معادلة (6-13) فإن تفاضلية (ln W) حينئذ تساوى صفرا بالضرورة.

$$\begin{aligned} \therefore 0 - \sum_i \left[N_i \frac{1}{N_i} dN_i + (\ln N_i) dN_i \right] &= 0 \\ \therefore - \sum_i dN_i - \sum_i \ln N_i dN_i &= 0 \end{aligned} \quad (6-14)$$

وبالمثل باجراء التفاضل على كل من معادلتى (6-8), (6-9) نحصل على :

$$\sum dN_i = 0 \quad (6-15)$$

$$\sum \epsilon_i dN_i = 0 \quad (6-16)$$

وقد سبق لنا فى الباب الثانى تطبيق اسلوب لاجرانج (راجع صفحة ()) للمضروبيات الغير محددة (α, β). ويتابع هذا الاسلوب هنا بخصوص معادلات

^١ Stirling approximation

(6-14), (6-15), (6-16) حيث يتم ضرب جانبي معادلة (6-15) في (α) وضرب معادلة (6-16) في (β) ثم طرح المعادلتين الناتجتين من معادلة (6-14) نحصل على النتيجة التالية :

$$\begin{aligned}\sum (-1 - \ln N_i - \alpha - \beta \epsilon_i) dN_i &= 0 \\ \therefore -1 - \ln N_i - \alpha - \beta \epsilon_i &= 0\end{aligned}\quad (6-17)$$

وهنا أيضا يمكننا برهنة ان $(\beta = 1/kT)$ وعلى ذلك :

$$\ln N_i = -(1 + \alpha) - \frac{\epsilon_i}{kT} \quad (6-18)$$

$$N_i = e^{-(1+\alpha)} \cdot e^{-\epsilon_i/kT} \quad (6-19)$$

وبوضع $(\exp(-(1 + \alpha)))$ مساويا لثابت (C) تصبح معادلة (6-19) كما يلي:

$$N_i = C \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \quad (6-20)$$

ويمكننا الاستدلال على مايساويه الثابت (C) عن طريق التعويض عن (N_i) في معادلة (6-8) :

$$N = C \cdot \sum e^{-\epsilon_i/kT} \quad (6-21)$$

$$\therefore C = N / \sum_j (\exp(-\epsilon_j/kT)) \quad (6-22)$$

ولقد استبدلنا الدليل (i) فى معادلة (6-8) بدليل آخر (j) يتم عليه عملية الجمع حتى يضمنى لنا تحديد (N_i) فى معادلة (6-20) بنفس الدليل (i) على النحو التالى :

$$N_i = N \cdot \frac{e^{\epsilon_i/kT}}{\sum_j e^{-\epsilon_j/kT}} \quad (6-23)$$

وبذلك تكون الاحتمالية الديناميكية الحرارية (W_i) لتواجد اى من الجسيمات فى الحالة الكمية (i) المنتمية لمستوى الطاقة (ϵ_i) مساوية لنسبة عدد الجسيمات (N_i) المنتمية لهذا المستوى الى العدد الكلى (N) :

$$W_i = N_i/N = (e^{-\epsilon_i/kT}) / (\sum_j e^{-\epsilon_j/kT}) \quad (6-24)$$

هذا على اساس ان كل مستوى طاقة (ϵ_j) يقابله حالة كمية واحدة .

والآن ندرس تأثير وجود اكثر من حالة كمية بعدد (g_i) جميعها منتمية لمستوى طاقة حركة انتقالية (ϵ_i) معين . (راجع صفحة (٢٤١)) بخصوص استنتاج قانون يربط بين (g_i) و (ϵ_i) :

نفرض ان عدد الجسيمات التى يتميز كل منها بطاقة حركة انتقالية (ϵ_i) يساوى (N_i).

وأن عدد حالات الكم المتاحة لأن يشغلها أى من هذه الجسيمات (g_i) وجميع هذه الحالات الكمية تنتمي لنفس مستوى الطاقة (ϵ_i) .

إذا الجسيم الأول لديه عدد (g_i) من الاختيارات لشغل إيا من هذه الحالات الكمية.

والجسيم الثانى لديه نفس العدد (g_i) من الاختيارات لشغل إيا منها كذلك (نحن مفترضين ان هذه الجسيمات لاينطبق عليها مايمكن أن نسميه قانون تحديد الاسكان على المستوى الميكروسكوبى" والمعروف علميا بمبدأ باولى للاستبعاد (راجع صفحة) وماتم قوله بالنسبة للجسيم الاول والجسيم الثانى يمتد الى جميع باقى مجموعة الجسيمات (N_i) .

هذا يعنى ان هذه المجموعة (N_i) لديها عدد من الاختيارات يساوى (g_i) لشغل الحالات الكمية (g_i) . ولكن بما أن هذه الجسيمات - فى اطار فيزياء ميكانيكا الكم - لا يوجد ما يميزها أساسا عن بعضها إذا هذا العدد ($(g_i)^{N_i}$) يجب ان يختزل بنفسه على ما مجموعه ($N_i!$) أى أن :

$$W_i = (g_i)^{N_i} / N_i! = \left[\begin{array}{l} \text{عدد السبل التى يتم بها توزيع عدد } (N_i) \\ \text{من الجسيمات على عدد } (g_i) \text{ من الحالات} \\ \text{الكمية المتممة جميعا لمستوى طاقة حركة} \\ \text{انتقالية } (\epsilon_i) \end{array} \right] \quad (6-25)$$

ويتطبيق هذه النتيجة (6-25) على باقى مجموعات التوزيع ($N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$) للعدد الكلى (N) من هذه الجسيمات نحصل على الاحتمالية الديناميكية الحرارية لهذه المجموعة ($W = (W_1).(W_2)....(W_i)...$) للتوزيع الذى يمثل الحالة الماكروسكوبية التى عليها هذه المجموعة (N) :

$$W = \prod_i \frac{(g_i)^{N_i}}{N_i!} \quad (6-26)$$

$$\begin{aligned} \therefore \ln W &= \sum_i [\ln (g_i)^{N_i} - \ln N_i!] \\ &= \sum_i [N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i] \\ &= \sum_i (N_i \ln \frac{g_i}{N_i}) + N \end{aligned} \quad (6-27)$$

وفى حالة كون (W) , $(\ln W)$ لهما اكبر قيمتين فلن ذلك يعنى أن :

$$\begin{aligned} 0 &= \sum \{ [N_i \cdot \frac{1}{(g_i/N_i)} \cdot g_i (-\frac{1}{N_i^2}) \partial N_i] + \ln \frac{g_i}{N_i} \partial N_i \} + 0 \\ &= \sum \{ -1 + \ln \frac{g_i}{N_i} \} \partial N_i \end{aligned} \quad (6-28)$$

ومرة اخرى علينا تحقيق الشرطين $(N = \sum N_i)$, $(\epsilon_{total} = N_i \epsilon_i)$,

$$\therefore 0 = \sum \alpha dN_i \quad (6-29)$$

$$, \quad 0 = \sum \beta \epsilon_i \partial N_i \quad (6-30)$$

وبطرح معادلتى (6-29), (6-30) من معادلة (6-28) :

$$\ln \frac{g_i}{N_i} - 1 - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

$$\therefore \frac{g_i}{N_i} = e^{(1+\alpha)} \cdot e^{\beta \epsilon_i}$$

$$\therefore N_i = \frac{g_i}{e^{(1+\alpha)} \cdot e^{\beta \epsilon_i}} \quad (6-31)$$

وبوضع $(A = \exp (-1 - \alpha))$ نحصل على :

$$N_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (6-32)$$

دالة بولتزمان للتجزئ $(Z(\beta))$ والمعنى الفيزيائي للمعاملين (A) ، (β) :

من معادلة (6-32) :

$$N = \sum N_i = A \cdot \sum g_i e^{-\beta \epsilon_i} = A Z(\beta) \quad (6-33)$$

$$\therefore Z(\beta) = \frac{N}{A} = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (6-34)$$

حيث عملية الجمع تشمل جميع الحالات الكمية التي تنتمي لنفس مستوى طاقة الحركة الانتقالية (ϵ_i) .

وتعرف ($Z(\beta)$) بدالة بولتزمان لتجزئ الطاقة للمجموعة أو المجموع المميز للحالة. وسوف يتضح لنا فيما بعد ان جميع الصفات الديناميكية الحرارية لأي مجموعة ترتبط بصورة مباشرة أو غير مباشرة بهذه الدالة الهامة .

بالتعويض في معادلة (6-32) عن المعامل (A) نجد أن :

$$N_i = \frac{N}{Z(\beta)} \cdot g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (6-35)$$

وحيث ان الطاقة الداخلية (U) عبارة عن (ϵ_{tot}) بالنسبة لمجموعة الجسيمات التي نتدارس خصائصها (غاز مثالي).

$$U = \epsilon_{tot} = \sum N_i \epsilon_i = \sum \frac{N g_i \cdot \epsilon_i \cdot e^{-\beta \epsilon_i}}{Z(\beta)} \quad (6-36)$$

وسبق ان رأينا ان دالة الانتروبيا (S) والاحتمالية الديناميكية الحرارية (W) مرتبطتين بمعادلة بولتزمان (راجع صفحة ()):

$$S = k \ln W$$

وعلى ذلك بالتعويض عن ($\ln W$) من معادلة (6-28) :

$$\begin{aligned}
\therefore S &= k [\sum N_i \ln(\frac{g_i}{N_i}) + N] \\
&= k [\sum N_i \ln(\frac{g_i}{(\frac{N}{Z(\beta)}) g_i e^{-\beta \epsilon_i}}) + N] \\
&= k [\sum N_i [\ln(\frac{Z}{N}) + \beta \epsilon_i + 1]] \\
&= k [\sum N_i \ln(\frac{Z}{N}) + \beta \sum N_i \epsilon_i + \sum N_i] \\
&= k [N \ln(\frac{Z}{N}) + \beta U + N] \\
&= k [N \ln Z - N \ln N + N + \beta U] \quad (6-37)
\end{aligned}$$

والآن هناك علاقة تربط بين تفاضلية الانتروپيا بالنسبة للعدد الكلى (N) للجسيمات عند ثبوت الحجم (V) والطاقة الداخلية (U) وبين الجهد الديناميكي الحرارى الكيمائى (μ) ودرجة الحرارة (T) كما يلى (بالاستفادة من معادلة (5-17) ومعادلة (5-38) صفحتى (٢٠٥) و (٢١٣) على التوالى) :

$$(\frac{\partial S}{\partial N})_{V,U} = (-\frac{\mu}{T}) \quad (6-38)$$

وباجراء هذا التفاضل باستخدام معادلة (6-37) نحصل على :

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} &= k[\ln Z - 1 - \ln N + 1 + 0] \\
&= k \cdot \ln\left(\frac{Z}{N}\right) = -k \cdot \ln\left(\frac{N}{Z}\right) \\
&= -k \ln A \quad (6-39)
\end{aligned}$$

وعلى ذلك من معادلتى (6-38), (6-39) نتعرف على المعنى الفيزيائى للمعامل (A) :

$$A = \exp (\mu/kT) \quad (6-40)$$

حيث (μ) دالة الجهد الكيمياءى للجسيم الواحد . وبذلك تأخذ معادلة (6-40) الصورة التالية :

$$\begin{aligned}
N_i &= A \cdot g_i \cdot e^{-\beta \epsilon_i} = g_i \cdot e^{(\mu/kT)} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} \\
\therefore N_i &= \frac{g_i}{e^{(\beta \epsilon_i) - (\mu/kT)}} \quad (6-41)
\end{aligned}$$

ويبقى لنا ان نتعرف على :

المعنى الفيزيائى للمعامل (β) :

إذا اعتبرنا الانتروبيا (S) دالة لكل من الطاقة الداخلية (U) والمعامل (β) السدى نود التعرف عليه مع ثبوت (N), (V) وبالتالي ثبوت (ϵ_i) وايضا (Z)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_\beta dU + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_V d\beta$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\beta,V,N} \cdot (1) + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{U,V,N}\right] \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V,N}$$

ولكن من معادلة (6-37) :

$$S = k [N \ln Z - N \ln N + N + \beta U] \quad (6-37)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = k [0 - 0 + 0 + \beta] = k\beta$$

وأيضاً رأينا قبل ذلك ان (معادلة (5-34) صفحة (٢١٣)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = 1/T$$

$$\therefore 1/T = k\beta$$

أى أن المعنى الفيزيائى للمعامل (β) هو :

$$\beta = 1/kT \quad (6-42)$$

وعلى ذلك تصبح معادلة (6-41) كما يلى :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT}} \quad (6-43)$$

وتعرف هذه المعادلة بقانون (ماكسويل - بولتزمان) للتوزيع الاحصائي لجسيمات غير مميزة عن بعضها على عدد من الحالات الكمية (g_i) جميعها تنتمي الى مستوى طاقة حركة انتقالية (ϵ_i) .

والآن نبدأ فى دراسة المفهوم الذى يوصلنا الى العلاقة بين العدد (g_i) ومستوى الطاقة (ϵ_i) حتى يصبح فى الامكان التعويض عن (g_i) بدلالة (ϵ_i) وبعض الثوابت الفيزيائية فى معادلة (43-6) التى وصلنا اليها انتقالية.

العلاقة بين (g_i) ومستوى الطاقة (ϵ_i) :

لنفرض عينة من غاز مثالى (أحادى الذرة) وليكن عدد جزيئاته (N) موجودة داخل حيز على هيئة مكعب (ولو انه لايهم شكل الحيز) $V = L^3$ - وسوف نفترض طاقة كل جزيئ (ϵ) هى عبارة كلية عن طاقة حركة .

إذا اعتبرنا حركة جزيئ على مدى الاتجاه السيني بين جدارين من الوعاء متوازيين والمسافة بينهما (L) فإن الطاقة المرتبطة بحركته فى هذا الاتجاه عبارة ($\epsilon_x = (x^2 m/2) = (p_x^2/2 m)$) فاذا افترضنا ان الجسم يتحرك بحرية ذهابا وإيابا بين الجدارين المتوازيين فإن مبادئ ميكانيكا الكم تنلنا على ان الجسم أثناء تحركه مسافة ($2L$) من جدار الى الجدار الآخر الموازى له ثم الى الجدار الأول مرة أخرى فإن ذلك يتم بحيث ان حاصل ضرب مركبة حركة الجسم الخطية (p_x) فى الطول الكلى للمسار ($2L$) يجب ان يساوى عدد صحيح (n_x) مضروباً فى ثابت بلانك (h) بمعنى أن :

$$\epsilon_x = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{(n_x \cdot h/2L)^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2} n_x^2$$

$$\therefore n_x = \frac{L}{h} \sqrt{8m \epsilon_x} \quad (6-44)$$

(على سبيل المثال بوضوح $\epsilon_x = \frac{1}{2} kT = 1.6 \times 10^{-21} \text{ J}$), ($L = 0.08 \text{ m}$) n_x تساوى (100,000,000) وبذلك يتضح ان التغير فى الطاقة (ϵ_x) بمقدار واحد صحيح يكون صغيرا للغاية ولذلك يمكننا اعتبار التغير ($d\epsilon_x$) يحدث بصورة متصلة).

والآن بأخذ المركبتين الأخرتين لكمية الحركة الخطية للجسيم فى الاعتبار فإن معادلة (6-44) تدلنا على ان طاقة الحركة الانتقالية للجسيم (ϵ) عبارة عن :

$$\epsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (6-45)$$

وبتحديد عدد صحيح لكل من (n_x, n_y, n_z) فإن ذلك يعنى تحديد حالة كمية للجسيم وجميع الحالات التى تقابل مجموع ثابت ($n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$) تنتمى لنفس مستوى الطاقة المعطى بمعادلة (6-44) مثل الموضح فى جدول (٦-١).

جدول (١-٦) - مثال لمستوى طاقة يقابل $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 54)$ والحالات الكمية المنتمية له .

جدول (١-٦)

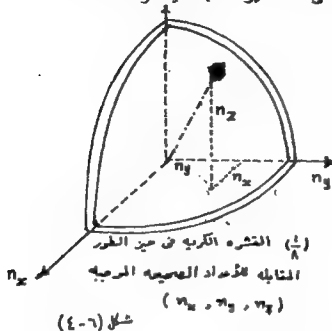
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n_x	5	7	3	5	3	2	2	6	7	5	6	2
n_y	5	2	3	2		7	5	3	1	2	3	j
n_z	2	1	6	5	3	1	5	3	2	5	3	J

وفى هذا الجدول موضح ١٢ حالة كمية (فى واقع الأمر فى حدود ١٢٠٠٠٠٠٠٠ حالة) جميعها منتمة لنفس مستوى طاقة مشترك . وفيما يلى سوف نستمر فى تمثيل هذا العدد بالرمز (g_i) - وهو يمثل فى ميكانيكا الكم درجة عدم الانتماء^١ للمستوى (ϵ) - راجع معادلة (6-43) .

ومهما كانت المستويات (ϵ) قريبة من بعضها فإن المهمة الاولى (كما رأينا) للميكانيكا الاحصائية (سواء ماكسويل وبولتزمان - فيرمى وديراك - بوز واينشتاين) هى تحديد نسبة الإشغال لهذه المستويات فى حالة الاتزان الديناميكي الحرارى مثل ماسبق عمله فى معادلة ماكسويل وبولتزمان (6-43) . وفى المعتاد عدد الحالات الكمية المتاحة (g_i) التى تقابل مستوى طاقة معين (ϵ_i) أكبر بكثير من عدد الجسيمات (N_i) الموجودة فى هذا المستوى لتشغل فقط عدد (N_i) وتترك عدد $(g_i - N_i)$ شاغرا . وقد سبق لنا الإشارة الى أن كل جسيم عنده احتمالية ماثلة لباقي الجسيمات لتشغل أى واحدة من

^١ Degree of Degeneracy

الحالات الكمية. ولنتعتبر الأعداد الكبيرة للغاية (n_x, n_y, n_z) أنها تمثل إجابات متعامدة مع بعضها بحيث أن المحل الهندسي لجميع النقاط في هذا الحيز المقابل لقيمة واحدة للطاقة



(ϵ_i) - كما هو موضح في المثال في جدول (٤-٦) - يكون عبارة عن ثمن سطح الكرة المقابل للأعداد الصحيحة الموجبة (n_x, n_y, n_z) ومربع نصف القطر (r^2) عبارة عن ($r^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$) وبما لمعادلة (6-45) يتضح أن :

$$r^2 = \frac{8mL^2}{h^2} \epsilon \quad (6-46)$$

حيث m كتلة الجزيء . وبما أن الأعداد (n) صحيحة فإن وحدة الحجم في "حيز الطور" هذا يحتوى على حالة كمية واحدة . معنى ذلك أن عدد الحالات الكمية في المدى ($\epsilon_i, \epsilon_i + d\epsilon_i$) من الطاقة عبارة عن حاصل (g_i) في اتساع المدى ($d\epsilon_i$) على فوض أن (g_i) تمثل عدد الحالات الكمية في وحدة شريط الطاقة عند المستوى (ϵ_i) ، هذا العدد ($g_i, d\epsilon_i$) يساوى إذا ثمن حجم القشرة الكرية في حيز الطور والتي نصف قطرها يساوى (r) بينما سمكها (dr) :

$$\begin{aligned}
g_i d\epsilon_i &= \left(\frac{1}{8}\right) \cdot (4\pi r^2) \cdot (dr) \\
&= \left(\frac{1}{8}\right) \cdot (4\pi) \cdot \left(\frac{8mL^2 \epsilon_i}{h^2}\right) \cdot \left(\frac{8mL^2 \epsilon_i}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{d\epsilon_i}{2(\epsilon_i)^{1/2}} \\
g_i d\epsilon_i &= \frac{2\pi V}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot (\epsilon_i)^{1/2} \cdot d\epsilon_i \quad (6-47)
\end{aligned}$$

(ب) القانون الاحصائي لفيرمى وديراك :

قانون ماكسويل وبولترمان فى صورته المعطاه فى معادلة (6-43) تم التوصل اليه على اساس ان الجسيمات "المتشابهة فيما بينها" لا يؤثر احداها على الآخر .

ولكن هناك مجموعات فيزيائية - فى اطار فيزياء ميكانيكا الكم - لا تسمح بقبول هذا الافتراض. يتمثل ذلك فى مبدأ باولى للاستبعاد^١ والذى ينص - فى أبسط صوره - على ان أى جسيم حركته المغزلية تقابل عدد كم يساوى $(n + \frac{1}{2})h$ - حيث n يساوى صفر أو واحد أو اثنين بينما (h) عبارة عن ثابت ديراك أى مايساوى ثابت بلانك (h) مقسوما على ضعف النسبة التقريبية $(\pi = 22/7)$ - لا يمكن ان يشغل حالة كمية تم شغلها بالفعل وأى جسيم مشابه له عليه ان يبحث عن حالة كمية شاغرة ليمتقر فيها . من هذا يتضح ان مثل هذه الجسيمات يؤثر بعضها على البعض الآخر بصورة اساسية ولا تسمح فيزياء ميكانيكا الكم بالتغاضى عن هذا التأثير . مثل هذا السلوك الفيزيائى يقابلنا كثيرا فى عدة ظواهر مثل التوصيل الالكترونى داخل الفلزات وداخل اللافلزات وبصورة

^١ Pauli Exclusion Principle

عامة داخل المواد العازلة واشباه الموصلات للكهربية وكذلك فى التفادلات النووية والطاقة العالية.

من هذا نفهم سبب ان قانون ماكسويل ويولترمان الاحصائى لاىستطيع تفسير كثير من الظواهر الالكترونية (وكذلك الظواهر النووية) . وانه هناك حاجة ماسة الى قانون احصائى جديد بهذا الخصوص . وفى عام (١٩٢٦) استطاع كل من ديراك وفيرمى (كل على حدة) الى استنتاج هذا القانون الاحصائى الذى يحمل اسميهما . والفكرة المرتبطة بهذا القانون يمكن تلخيصها فيما يلى :

اذا تصورنا كمية معينة من " غاز " تشتمل على هذه النوعية من الجسيمات التى تتبع مبدأ باولى للاستبعاد . ولنفرض أن عددها الكلى (N) داخل حيز حجمه (V) فلنفترض أن :

احداثيات الجسيم "رقم" ١ " عبارة عن q_1 (تكافئ x_1, y_1, z_1)

واحداثيات الجسيم رقم ٢ عبارة عن q_2

و.....

واحداثيات الجسيم رقم (N) عبارة عن q_N

وليكن الدوال الموجية :

$$[\psi_1(q) \quad \psi_2(q) \quad \psi_3(q) \quad \dots \quad \psi_s(q)]$$

هي الدوال الذاتية^١ (الايجنينية) المقابلة للقيم الذاتية^٢ (الايجنينية) للطاقة
 $\cdot [\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_N]$

وعلى ذلك اذا فرض ان الجزئ رقم (χ) يشغل الحالة الكمية (η_m) . فإن دالته
 الايجينية نرمز لها بالرمز $(\psi_{\eta_m}(\chi))$ وعلى ذلك إذا شغل

الجسيم الاول الحالة رقم (η_1)

والجسيم الثاني الحالة رقم (η_2)

و و

والجسيم رقم N الحالة رقم (η_N)

فان (يفرض أن نوقف "الحظة" مبدأ باولي عن التطبيق) الدالة الايجينية الشاملة
 للعدد الكلي (N) للجسيمات^٣ تكون عبارة عن حاصل الضرب للدوال الايجينية الفردية:

$$\psi_{\eta_1}(q_1) \cdot \psi_{\eta_2}(q_2) \dots \psi_{\eta_N}(q_N) = \text{يفرض عدم تطبيق مبدأ باولي في هذه (الدالة الايجينية الشاملة } N)$$

(6-48)

وهي تقابل الطاقة (ϵ_{tot}) :

$$(\epsilon)_{tot} = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots + \epsilon_N \quad (6-49)$$

Eigenfunctions^١

Eigenvalues^٢

The N-Particle Eigenfunction^٣

وحيث ان الجسيمات متشابهة فانه لا يحدث اى تغير فى مستوى الطاقة (ϵ_{tot}) حتى مع تبادل الجسيمات فيما بين الحالات الكمية المختلفة بترتيبات متعددة (عددها $(N!)$). معنى ذلك انه بدلا من الدالة الايجينية الشاملة والمعطاه فى معادلة (6-48) سوف يكون هناك ما مجموعه $(N!)$ دالة ايجينية جميعها منتمية لنفس المستوى (ϵ_{tot}) وكل منها بترتيب معين - ولنرمز لها بالرمز

$$(\psi)_p = \text{الدالة عن تبادل الدوال الايجينية لمرتبة} (\psi)$$

حيث :

$$(\psi)_p = \psi_{\eta_1}(q_{p1}) \psi_{\eta_2}(q_{p2}) \dots \psi_{\eta_N}(q_{pN}) \quad (6-50)$$

ويلاحظ من (6-50) انه فى حالة ما اذا كانت الحالات الكمية $(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N)$ جميعها مختلفة فيما بينها فإن كل واحدة من مجموع الدوال الناتجة بعدد $(N!)$ سوف تكون مختلفة عن الباقي .

ولنفرض الآن ان الأدلة $(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N)$ مقسمة الى مجموعات عددها (q) تحوى اعداد (N_1, N_2, \dots, N_q) تشتمل على التوالى على أدلة متشابهة . وبالتبع مجموع هذه الاعداد (N_1, N_2, \dots, N_q) يجب ان يساوى العدد الكلى N للجسيمات (فى بعض الاحيان يحدث ان تأخذ هذه الاعداد فيما بينها قيم الواحد الصحيح) . ويلاحظ أن :

عدد الدوال الايجينية الشاملة $((\psi)_p)$ مساويا لعدد الطرق التى يتم بها تقسيم العدد الكلى (N) الى المجموعات (N_1, N_2, \dots, N_q) أى أن

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_q!} \quad (6-51)$$

وتبعاً لاساسيات فيزياء ميكانيكا الكم فإن اى تجمع خطى من الدوال الايجنية فى معادلة (6-50) – المتصفة بأنها دوال "منكسة" أو "مفقده للانتماء" – سوف تكون جميعاً مشتركة فى ان كل منها يقابل نفس مستوى الطاقة (E_{tot}) المعطى فى معادلة (6-44) . كذلك فإن ميكانيكا الكم تخبرنا أن هذه التجمعات الناتجة من تبادل احداثيات الجسيمات تنقسم الى فئتين احدهما تتصف بالتماثل بمعنى عدم تغير فى الاشارة الموجبه التى تسبق حاصل الضرب الموجود فى الجانب الايمن من معادلة (6-49) والأخرى تتصف بعدم التماثل بمعنى انه اذا كانت عدد التباديل التى ادت الى الجانب الايمن من معادلة (6-49) فردية فإن الاشارة الموجبة تصبح سالبة واذا حدث ان كانت سالبة تصبح موجبة . واذا كان عدد التباديل هذه زوجية لايصاحب ذلك تغيير فى الاشارة فى الجانب الايمن من المعادلة (6-50) .

ويعبر عن خاصية التماثل بما يلى :

$$\begin{matrix} \text{المتصفة} \\ \text{بالتماثل} \end{matrix} (\psi) = \sum_{(p)} \psi_p \quad (6-52)$$

بينما خاصية عدم التماثل فيعبر عنها بما يسمى "محددة إسليتر"

Degenerate^١
Slater^٢

$$\begin{aligned}
 (\psi)_{\text{المصنفه}} &= \sum_{(p)} \pm \psi_p \\
 &= \begin{vmatrix} \psi_{\eta_1}(q_1) & \psi_{\eta_1}(q_2) & \psi_{\eta_1}(q_3) & \dots & \psi_{\eta_1}(q_N) \\ \psi_{\eta_2}(q_1) & \psi_{\eta_2}(q_2) & \psi_{\eta_2}(q_3) & \dots & \psi_{\eta_2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\eta_N}(q_1) & \psi_{\eta_N}(q_2) & \psi_{\eta_N}(q_3) & \dots & \psi_{\eta_N}(q_N) \end{vmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{6-52}$$

والآن بالرجوع الى مبدأ باولى الذى كنا ارجأنا التحدث فى اطاره لفترة حتى يكون موضوع المناقشة اكثر شمولية. فانه يلاحظ لو حدث أن شغلت احدى الحالات الكمية بجسيمين فى نفس الوقت (بمعنى تساوى اثنين من الأتلة $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N$) يحدث تساوى صافين من المحددة (6-53) وبذلك تصبح المحددة نفسها مساوية للصفر .

معنى ذلك ان الجسيمات المتشابهة التى نتعامل معها فى اطار نموذج فيرمى وديراك. اى التى تتبع مبدأ باولى لايسمح لأكثر من جسيم واحد ان يشغل حالة كمية محددة .

وبما ان الجسيمات متشابهة فلا يمكن التمييز بين الجسيمات التى تشغل مستوى معين عن التى تشغل مستوى آخر . وعلى ذلك العامل الوحيد الذى يمكن ان يميز بين

المستويات هو عدد السبل (W_j) التي يتم بها توزيع عددا من الجسيمات (N_j) على المستوى (ϵ_j) فيما بين العدد (g_j) من حالات الكم المتاحة في هذا المستوى (دائما N_j أقل من g_j). هذا العدد (W_j) تبعا لمعادلة (6-4) عبارة عن :

$$W_j = \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!} \quad (6-54)$$

وعلى ذلك فإن الاحتمالية الديناميكية الحرارية (W) لأى من الحالات الماكروسكوبية تبعا لنموذج فيرمى وديراك تكون مضروب (W_j) المعطاه فى (6-54) :

$$W_{\text{فيرمى وديراك}} = \prod_j \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!} \quad (6-55)$$

وكما رأينا أثناء دراستنا لنموذج ماكسويل وبولتزمان فإن التوزيع الموضح فى معادلة (6-55) الاكثر احتمالا لتواجده هو الذى يجعل (W) و ($\ln W$) اكبر مايمكن حيث :

$$\ln W = \sum_{j=1}^{\infty} [\ln(g_j!) - \ln(N_j!) - \ln((g_j - N_j)!)]$$

ومرة أخرى باستخدام تقريب استيرلنج [$\ln n! = n \ln n - n$] نحصل على :

$$\ln(W)_{\text{فيرمى وديراك}} = \sum_{j=1}^{\infty} [g_j \ln g_j - N_j \ln N_j - (g_j - N_j) \ln (g_j - N_j)] \quad (6-56)$$

مع تحقيق الشرطين كالمعتاد والخاصين بقانون حفظ عدد الجسيمات وقانون حفظ الطاقة :

$$\sum N_j = N$$

$$\sum \epsilon_j N_j = \epsilon_{tot}$$

وبإجراء التفاضل بالنسبة للعدد (N_j) على كل من هذه المعادلات الثلاث واتّباع أسلوب لاجرانج بنفس النمط الذى قابلناه بخصوص قانون التوزيع الاحصائى لماكسويل وبولتزمان (معادلة (6-43) نجد أن :

$$\ln \frac{g_j - N_j}{N_j} - \alpha - \beta \epsilon_j = 0$$

$$(N_j) = \frac{g_j}{A' e^{\epsilon_j/kT} + 1} = \frac{g_j}{e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} + 1} \quad (6-57)$$

حيث عوضنا عن (A') بالكمية ($e^{\mu/kT}$) ، β بالكمية ($1/kT$) أى ان متوسط عدد الجسيمات الذى يشغل بعضا من الحالات الكمية المنتمية لمستوى معين عبارة عن :

$$\rho = \frac{N_j}{g_j} = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} + 1} \quad (6-58)$$

وإذا استغنينا الآن عن اللول (j) - اذ ليس له ضرورة

$$\therefore (p)_{\text{فيرمي وديراك}} = (p)_{\text{FD}} = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1} \quad (6-59)$$

ونلاحظ ان $(p(\epsilon)_{\text{FD}})$ فى معادلة (6-59) دائماً اصغر من واحد صحيح ، وهذا مانتوقه بالنسبة لجسيمات تتبع مبدأ باولى . ولقد سبق أن رأينا (راجع صفحة (٢٤٤)) ان فى حيز الطور (او حيز اعداد الكم (n_x, n_y, n_z) كل وحدة حجم تشتمل على حالة كمية واحدة . ولذلك فان عدد الجسيمات $(dN)_{\epsilon} = g_{\epsilon} d\epsilon$ الذى يشغل الحالات الكمية فى المدى $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$

$$(dN)_{\epsilon} = \frac{2\pi dV}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{A e^{\epsilon/kT} + 1} \quad (6-60)$$

وهو قانون توزيع الجسيمات تبعاً لطاقتها فى اطار الميكانيكا الاحصائية لفيرمي وديراك والذى يحل محل قانون ماكسويل وبولتزمان حيث أننا نتحدث هنا عن جسيمات تتبع مبدأ باولى وبالتالي يجب ان نتعامل معها فى اطار نموذج فيرمي وديراك الاحصائى الكمي وليس الاطار التقليدى .

(ج) القانون الاحصائي لبوز وأينشتاين :

أهم ما يميز نموذج بوز وأينشتاين (١٩٢٤) الاحصائي هو ان كل توزيع للجسيمات له ثقل احصائي يساوى الوحدة إذ أنه يتم تحديد التوزيع بعدد الجسيمات الموجودة في كل حالة كمية على التتابع الأولى ثم الثانية . ولقد سبق ان رأينا عدد تلك الحالات الكمية المرتبطة بطاقة الحركة الانتقالية للجسيمات عبارة عن (معادلة (6-47)):

$$g_i d\epsilon_i = \frac{2\pi V}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot (\epsilon_i)^{1/2} d\epsilon_i \quad (6-47)$$

ويلاحظ في هذه العلاقة ان (g_i) - عدد الحالات الكمية في وحدة "شريط" الطاقة (ϵ_i) - كلما كبر حجم الوعاء كلما كبر هذا العدد حتى تصبح الحالات الكمية متصلة عندما تصبح الحجوم بمقياس ماكروسكوبى . في اطار هذه الحقيقة يمكن تقسيم مدى الطاقة (ϵ) الى فترات (شرائط) صغيرة : من (صفر الى ϵ_1) و (ϵ_1 الى ϵ_2) و... و (ϵ_i الى ϵ_{i+1}) - مع ملاحظة عدم ضرورة تساوى هذه الفترات المهم انها تكون صغيرة بدرجة كافية حتى يمكن التعامل معها بأسلوب تفاضلى وفي نفس الوقت متسعة اتساعا كافيا لتشمل على عدد كبير من الحالات الكمية حتى يصبح سهل التعامل معها احصائيا .

نفرض الآن أن :

N_1 - عدد الجسيمات التى فى المدى (صفر $\leftarrow \epsilon_1$)

N_2 - عدد الجسيمات التى فى المدى ($\epsilon_1 \leftarrow \epsilon_2$)

...

...

N_i = عدد الجسيمات التى فى المدى ($\epsilon_{i-1} \leftarrow \epsilon_i$)

ونود ان نعرف عدد المسبل التي يمكن بها توزيع الجسيمات بين الحالات الكمية المتاحة حسب النمط المذكور $(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$. أولا تحسب عدد المسبل (W_i) لتوزيع الجسيمات (N_i) على مجموعة الحالات الكمية المتاحة (g_i) في المدى ϵ_{i-1} الى ϵ_i ولنفرض ان عدد الجسيمات الذي يشغل الحالة الكمية الاولى من (g_i) هو y_1 وعدد الجسيمات الذي يشغل الحالة الكمية الثانية من (g_i) هو y_2 وهكذا . فيكون مجموع $(y_1 + y_2 + \dots + y_i = N_i)$

وحيث ان في كل مرة من هذه الاشغالات نبدأ بفهرس معين ويقابل عدد من الحالات الكمية (g_i) وفي نفس الوقت يقابل ما مجموعه $(N_i - 1)$ من الجسيمات (خلاف الجسيم الاول الذي يتحدد بالفهرس (i) بداية . إذا عدد المسبل (W_i) التي يمكن بها توزيع (N_i) جسيم على (g_i) حالة كمية هو $(N_i + g_i - 1)!$ ولكن حيث ان هذه الجسيمات (N_i) لا يوجد ما يميزها عن بعضها علاوة على تساوي احتمالية شغل اى حالة كمية . اى هناك عدد $(g_i - 1)!$ من الفرص ان تكون شاغرة . إذا :

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad (6-61)$$

وبذلك يكون العدد الكلى (W) للطرق التي يتم بها التوزيع المقترض $(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$ كاملا لجميع الجسيمات (N) هو :

$$W = \left(\frac{(N_1 + g_1 - 1)!}{N_1! (g_1 - 1)!} \right) \cdot \left(\frac{(N_2 + g_2 - 1)!}{N_2! (g_2 - 1)!} \right) \dots \left(\frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \right) \quad (6-62)$$

ويكون أكبر التوزيعات احتمالية هو الذى يتميز بأن (W) وبالتالي $(\ln W)$ اكبر مايمكن . هذا مع تحقيق شرط ثبوت العدد الكلى للجسيمات $(\sum N_i = N)$ وشرط ثبوت الطاقة الكلية للمجموعة الفيزيائية التى نتحدث عنها $(\sum N_i \epsilon_i = \epsilon_{tot})$. وحيث ان N_i كبيرة العدد (وفى المعتاد $N_i \gg g_i$) فسوف نفتـقـرُض ان $g_i = (g_i - 1)$ ، $(N_i + g_i = (N_i + g_i - 1))$ حتى تصبح $(\ln W)$ اسهل فى التعامل رياضيا (دون اى خطأ يغير فى المفاهيم الفيزيائية) على النحو التالى :

$$\ln W = \sum_{i=1}^{\infty} [\ln(N_i + g_i) - \ln N_i - \ln g_i] \quad (6-63)$$

ومرة اخرى باستخدام تقريب استيرلنج تصبح $(\ln W)$ كما يلى :

$$\ln W = \sum [(N_i + g_i) \ln (N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i] \quad (6-64)$$

وفى حالة ماتكون $(\ln W)$ اكبر ما يمكن تصبح تفاضليتها $(d \ln W / dN_i)$ بالنسبة للعدد N_i مساوية للصفر :

$$\begin{aligned} 0 &= \sum [(N_i + g_i) \cdot \frac{1}{(N_i + g_i)} \partial N_i + \ln(N_i + g_i) \partial N_i \\ &\quad - N_i \frac{1}{N_i} \partial N_i - \ln N_i \partial N_i - 0] \\ &= \sum [\ln(N_i + g_i) - \ln N_i] \partial N_i \end{aligned} \quad (6-65)$$

كما أن :

$$0 = \sum \alpha dN_i \quad (6-66)$$

$$, \quad 0 = \sum \beta \in_i \partial N_i \quad (6-67)$$

وبطرح معادلتى (6-66), (6-67), من معادلة (6-65) :

$$\therefore \ln (N_i + g_i) - \ln N_i - \alpha - \beta \in_i = 0$$

$$\therefore \ln \frac{N_i + g_i}{N_i} = \alpha + \beta \in_i$$

$$\therefore N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \in_i} - 1} = \frac{g_i}{A' e^{\beta \in_i} - 1} \quad (6-68)$$

نعوض عن A' = $e^{-\mu/kT}$ حيث μ دالة الجهد الديناميكي الحرارى الكيميائى

$$(1/kT) = \beta$$

معادلة (6-68) عبارة عن قانون بوز واينشتاين للتوزيع الاحصائى للجسيمات التى لا تتبع مبدأ باولى (اى ان الحركة المغزلية لها تقابل $(h, 1, 2, 3, 0)$) على الحالات الكمية المتاحة فى حالة الاتزان الديناميكي الحرارى لمجموعة درجة حرارتها (T) كلفن.

مثال (٦-١):

احد ارفف مكتبه عليه عشرة كتب عبارة عن ٥ نسخ من كتاب للفيزياء وثلاث نسخ من كتاب للكيمياء ونسختين من كتاب للرياضيات . احسب عدد السبل التى يمكن بها ترتيب هذه الكتب دون تكرار الترتيب .

الحل :

عدد السبل هو W

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3!} = \frac{10!}{5! 3! 2!} = 2520$$

مثال (٦-٢):

لنفرض انه في لحظة ما تم اللقاء ثلاثة من زهر لعبة الطاولة معا على منضدة .
احسب الاحتمالية (P) انها جميعا يستقر مع ظهور الوجه الذى عليه "الرقم ١" فى كل
منها .

الحل :

عدد قطع الزهر (N) = 3

احتمالية ظهور احد الالوجه الستة برقمه لكل زهر = $1/6$

عدد المرات التى يستقر فيها العدد "١" للظهور (t_1) = 3

عدد المرات التى يستقر فيها كل من الاعداد الاخرى = صفر

إذا عدد التباديل (P_{er}) التى يتم بها ظهور الرقم "١"

$$P_{er} = \frac{3!}{3! 0! 0! 0! 0! 0!} = 1$$

واحتمالية ظهور الثلاث قطع من الزهر بالرقم "١" معا :

$$P = (1) \cdot \left(\frac{1}{6}\right)^3 \cdot \left(\frac{1}{6}\right)^0 \cdot \left(\frac{1}{6}\right)^0 \cdot \left(\frac{1}{6}\right)^0 \cdot \left(\frac{1}{6}\right)^0 \cdot \left(\frac{1}{6}\right)^0 = \frac{1}{216}$$

مثال (٦-٣):

استنتج تقريب استيرلنج .

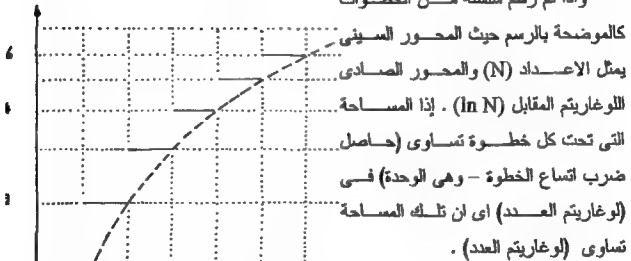
الحل :

بما أن

$$N! = N(N-1)(N-2) \dots (3)(2)(1)$$

$$\therefore \ln(N!) = \ln N + \ln(N-1) + \ln(N-2) \dots + \ln 3 + \ln 2$$

وإذا تم رسم سلسلة من الخطوات



وبذلك تكون المساحة الكلية تحت المنحنى عبارة عن مجموع لوغاريتمات الاعداد المتتالية أى تساوى الجانب الايمن من المعادلة أعلاه إذا تساوى الجانب الايسر منها وهو $(\ln(N!))$.

$$\begin{aligned}\therefore \ln(N!) &= \int_1^N \ln N \, dN = [(\ln N) \cdot N - \int N \, d \ln N]_1^N \\ &= [N \cdot \ln N]_1^N - \int_1^N N \cdot \left(\frac{1}{N}\right) dN = N \ln N - \int_1^N dN \\ &= N \ln N - N + 1 \approx N \ln N - N\end{aligned}$$

مثال (٦-٤):

مطلوب مقارنة القوانين الاحصائية الثلاثة : لماكسويل وبولتزمان (MB) ولفيرمى وديراك (FD) ولبوز واينشتاين (BE) وذلك عند ترتيب خمسة جسيمات غير مميزة عن بعضها ثلاثة منها فى المستوى (ϵ_1) بدرجة عدم انتماء ($g_1 = 3$) واثنان فى المستوى (ϵ_2) بدرجة عدم انتماء ($g_2 = 2$).

الحل :

$$(W)_{MB} = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = \left(\frac{3^3}{3!}\right) \cdot \left(\frac{2^2}{2!}\right) = 9$$

$$(W)_{FD} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} = \left(\frac{3!}{3!(3-3)!}\right) \cdot \left(\frac{2!}{2!(2-2)!}\right) = 1$$

$$(W)_{BE} = \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} = \left(\frac{(3+3-1)!}{3!(3-1)!}\right) \cdot \left(\frac{(2+2-1)!}{2!(2-1)!}\right) = 30$$

الباب السابع

نماذج لبعض تطبيقات القوانين
الإحصائية الكمية

**Few Representative Applications of
The Quantum Statistical Laws**

الباب السابع

نماذج لبعض تطبيقات القوانين

الاحصائية الكمية

(أ) تطبيقات خاصة بالقانون الاحصائي لماكسويل وبولتزمان :

سبق ان درسنا علاقة دالة بولتزمان للتجزئ $(Z(\beta) = Z(1/kT))$ بدالة الانثروبيا (S) وذلك بغرض التعرف على المعنى الفيزيائي لكل من معاملي لاجرانج $(\alpha), (\beta)$ اثناء مناقشتنا لقانون ماكسويل وبولتزمان .

ونود الآن ان نستكمل دراسة بعض المفاهيم الخاصة بهذه الدالة $(Z(\beta))$ وعلاقتها بالدوال الديناميكية الحرارية الأخرى بجانب المفهوم الاحصائي للشغل المبذول والطاقة الحرارية المرتبطين بالقانون الاول للديناميكا الحرارية .

(١) دالة بولتزمان $(Z(\beta))$ لغاز مثالي جزيئاته أحادية الذرة :

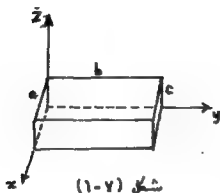
سبق لنا في الباب السادس تعريف دالة بولتزمان $(Z(\beta))$ بالمعادلة التالية (6-34):

$$Z = \sum_{\text{مستويات الطاقة}} g_i \cdot e^{\beta \epsilon_i} \quad (6-34)$$

حيث $(\beta = 1/kT)$.

حيث تتم عملية الجمع على كل مستويات الطاقة التي يتحقق بها الشرط $(N_j \epsilon_j = \epsilon_{\text{tot}})$. ونحصل على نفس النتيجة اذا تمت عملية الجمع على كل الحالات الكمية المتاحة والتي ينتمى كل منها لمستوى طاقة معين بمعنى أن :

$$Z = \sum_{\text{الحالات الكمية}} g_j e^{-\epsilon_j/kT} \quad (6-34')$$



والآن لو تصورنا ان كمية معينة من غاز مثالي (عدد الجزيئات N) في وعاء حجمه $(V = a.b.c)$ على امتداد الاحداثيات الثلاثة كما هو موضح بالشكل . وكما درسنا في الباب السادس ايضا فإن مستوى الطاقة (ϵ_i) المقابل لأعداد الكم (n_x, n_y, n_z) - حيث يلزم تحقيق الشرط

$(2 a.p_x = n_x.h)$ و $(2 b.p_y = n_y.h)$ و $(2 c.p_z = n_z.h)$ - عبارة عن :

$$\epsilon_i = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right] \quad (7-1)$$

وبالتعويض من معادلة (7-1) في معادلة (6-34) عن (ϵ_i) نجد أن :

$$\begin{aligned}
Z &= \sum \exp\left[-\left(\frac{h^2}{8mkT}\right)\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)\right] \\
&= \left[\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-(h^2 n_x^2 / 8mkTa^2)} \right] \cdot \left[\sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-(h^2 n_y^2 / 8mkTb^2)} \right] \cdot \\
&\quad \cdot \left[\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-(h^2 n_z^2 / 8mkTc^2)} \right] \quad (7-2)
\end{aligned}$$

وكما رأينا من قبل فإن أعداد الكم (n_x, n_y, n_z) كبير للغاية (راجع صفحة ٢٤٢) لدرجة أن تغير أى منها بمقدار الوحدة يؤدي إلى تغير طفيف للغاية فى قيمة الطاقة (ϵ_i) لذلك يمكننا مرة أخرى استبدال عمليات الجمع فى معادلة (7-2) بعمليات تكامل كما يلى:

$$\begin{aligned}
(Z)_{\text{trans.}} &= (Z)_{\substack{\text{حلقه حركة} \\ \text{الجزء الانتقالية}}} = \left[\int_0^{\infty} e^{-(h^2 n_x^2 / 8mkTa^2)} dn_x \right] \times \\
&\times \left[\int_0^{\infty} e^{-(h^2 n_y^2 / 8mkTb^2)} dn_y \right] \times \left[\int_0^{\infty} e^{-(h^2 n_z^2 / 8mkTc^2)} dn_z \right] \quad (7-3)
\end{aligned}$$

وبما أن

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha q^2} dq = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (7-4)$$

$$\therefore (Z)_{\text{trans.}} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{8\pi mk T a^2}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2\pi mk T b^2}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2\pi mk T c^2}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$= V \cdot \left(\frac{2\pi mk T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7-5)$$

وسوف يقابلنا كثيرا فيما بعد لو غاريتم هذه الدالة وهو عبارة عن :

$$\ln Z \left(\frac{1}{kT} \right) = \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \ln T \quad (7-6)$$

ونلاحظ في معادلة (7-5) ان $(Z)_{\text{trans.}}$ - أو للسهولة $(Z(\beta))$ - ترمز لدالة بولتزمان لجسيم واحد بخصوص طاقة حركته الانتقالية .

أما دالة بولتزمان (Z_t) لمجموعة كاملة تشتمل على عدد (N) من الجسيمات الغير مميزة عن بعضها ومتشابهة فتعطى بالعلاقة التالية :

$$Z_t = \frac{Z_1 Z_2 \dots Z_N}{N!} = \frac{Z^N}{N!} \quad (7-7)$$

وهذا يعنى أن :

$$\begin{aligned}\ln Z &= N \ln Z - \ln N! = N \ln Z - (N \ln N - N) \\ &= N [\ln V + \frac{3}{2} \ln (2 \pi m k / h^2) + \frac{3}{2} \ln T - \ln N + 1] \quad (7-8)\end{aligned}$$

(٧) دالة بولتزمان ($Z(\beta)$) وقانون ماكسويل لتوزيع السرعات :

القانون الاحصائي (في اطار فيزياء ميكانيكا الكم) لماكسويل وبولتزمان والموضح في معادلة (6-43) يعطينا المتوسط ($N_i/g_i = N_\epsilon/g_\epsilon$) لاشغال الحالات الكمية المتاحة ($g_i = g_\epsilon$) بواسطة العدد ($N_i = N_\epsilon$) من الجزيئات التي لكل منها الطاقة المحددة : ($\epsilon_i = \epsilon$)

$$N_\epsilon = N \cdot \frac{g_\epsilon}{Z_{trans.}} \cdot e^{-\epsilon/kT} = N \cdot \frac{g_\epsilon}{Z} \cdot e^{-\epsilon/kT}$$

وبمفاضلة هذا التعبير بالنسبة لعدد الحالات الكمية :

$$dN_\epsilon = N \frac{dg_\epsilon}{Z} e^{-\epsilon/kT} = \frac{N}{Z} \cdot \left(\frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \sqrt{\epsilon} \cdot d\epsilon \right) \quad (7-9)$$

حيث عوضنا عن ($dg_\epsilon = g_{\epsilon i} d\epsilon_i$) من معادلة (6-47) وهو عدد حالات الكم المتاحة للجزيئات التي تقع سرعاتها في المدى ($\epsilon + d\epsilon, \epsilon$) ونلاحظ ان معادلة (7-9) تقابل معادلة (2-39) التي تم الوصول اليها بإسلوب التحليل الرياضى الميكانيكى التقليدى الذى أوضحه ماكسويل .

(٣) دالة بولتزمان $(Z(\beta))$ ومبدأ التجزئ المتساو للطاقة :

انشاء مناقشة النظرية الجزيئية للغازات المثالية افترض ان لكل واحدة من درجات الحرية المرتبطة بالحركة الانتقالية للجزيئ نصيب متساو $(\frac{1}{2} \cdot kT)$ من طاقة الحركة $(\frac{1}{2} mv^2)$. وفي نفس الوقت لم تستطع هذه النظرية ان تتحدث عن درجات الحرية المرتبطة بالحركات الدورانية والتذبذبية للجزيئ (ان وجدت) وكل ما أتيج عمله هو افتراض ان كل درجة حريه بصورة عامة لها نفس النصيب $(\frac{1}{2} \cdot kT)$ مثل ما حدث في حالة الحركة الانتقالية .

أما اساسيات الديناميكا الحرارية الاحصائية فتوضح لنا كيفية التعامل مع جميع النوعيات من الحركة الجزيئية حيث تشتمل طاقة حركته (ϵ) على جزئيات مختلفة كما يلي :

$$\begin{aligned} \text{حركة تذبذبية}(\epsilon) + \text{حركة دورانية}(\epsilon) + \text{حركة انتقالية}(\epsilon) &= \epsilon = (\epsilon) \text{ لجزئ الواحد} \\ &= (\epsilon)_{\text{trans}} + (\epsilon)_{\text{rot}} + (\epsilon)_{\text{vib}} \end{aligned} \quad (7-10)$$

مع امكانية ان تشتمل كل من هذه النوعيات على اكثر من درجة حرية. ولذلك نعبر عن طاقة حركة الجزيئ (ϵ) بأنها مجموع لحدود مستقلة وان كل حد منها يختص بدرجة حرية معينة (q_i) :

$$\epsilon = (\epsilon_{q_1}) + (\epsilon_{q_2}) + \dots + (\epsilon_{q_f}) \quad (7-11)$$

مع افتراض ان العدد الكلي لدرجات الحرية لجزيئات الغاز الذي نتدارسه عبارة عن (f) . فاذا ما عبرنا عن كل حد $(\epsilon)_{q_i}$ في معادلة (7-11) بالصورة $(b_i B_i^2)$ تصبح كما يلي :

$$\epsilon = b_1 B_1^2 + b_2 B_2^2 + \dots + b_f B_f^2 \quad (7-12)$$

وبالتعويض عن (ϵ) في معادلة (6-34') مع استبدال عمليات الجمع بعمليات التكامل على نمط ما حدث في معادلة (7-3) نحصل على :

$$Z = \left(\int_0^{\infty} e^{-b_1 B_1^2 / kT} dB_1 \right) \left(\int_0^{\infty} e^{-b_2 B_2^2 / kT} dB_2 \right) \dots \left(\int_0^{\infty} e^{-b_f B_f^2 / kT} dB_f \right) \quad (7-13)$$

وبوضع

$$\frac{B_i^2}{kT} = C_i^2, \quad C_i = \frac{B_i}{\sqrt{kT}}, \quad dC_i = \frac{dB_i}{\sqrt{kT}}$$

يمكننا الحصول على مايلي :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-b_i B_i^2 / kT} dB_i &= \sqrt{kT} \left[e^{-b_i C_i^2} dC_i \right] \\ &= \sqrt{kT} \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b_i}} \right] \\ &= \sqrt{kT} [L_i] \end{aligned} \quad (7-14)$$

حيث (L_i) لا يشتمل على درجة الحرارة . وبالتعويض في معادلة (7-13) :

$$\begin{aligned}
\therefore Z &= (\sqrt{kT} L_1) (\sqrt{kT} L_2) \dots (\sqrt{kT} L_f) \\
&= (kT)^{f/2} \cdot (L_1 L_2 \dots L_f) \quad (7-15) \\
\therefore \ln Z &= \left[\left(\frac{f}{2} \right) \ln(kT) \right] + (\ln L_1 + \ln L_2 + \dots + \ln L_f) \\
\therefore \frac{\partial \ln Z}{\partial T} &= \left[\left(\frac{f}{2} \right) \cdot \left(\frac{1}{kT} \right) \cdot (k) \right] + (0 + 0 + \dots + 0) = \frac{f}{2T} \\
\therefore U &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = f \cdot \left(\frac{1}{2} kT \right) \quad (7-16)
\end{aligned}$$

حيث عوضنا عن الطاقة الداخلية للغاز (U) من معادلة (7-18) فى الصفحة القادمة.

$$\therefore \bar{\epsilon} = \frac{U}{N} = f \left(\frac{1}{2} kT \right) \quad (7-17)$$

وهى النتيجة التى استخدمناها دون اثبات أثناء مناقشتنا موضوع الحرارة النوعية مع ثبوت الحجم (راجع صفحة (١٠٨)).

(٤) حساب الدوال الديناميكية الحرارية بدلالة $(Z(\beta))$:

نبدأ بدالتين سبق لنا الإشارة لهما في الباب السادس . وهما (U) , (S) .

- حساب الطاقة الداخلية بمعلومية $(Z(\beta))$:

تبعاً لمعادلة (6-36) فإن الطاقة الداخلية للغاز عبارة عن :

$$U = \frac{N}{Z} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (6-36')$$

ويمفاضلة معادلة (6-34) بالنسبة لدرجة الحرارة :

$$, \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{kT^2} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad -$$

$$\therefore U = \frac{NkT^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{V,N} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (7-18)$$

(وهى النتيجة التى استخدمناها فى الصفحة السابقة).

وفى ضوء أن (من معادلة (7-6) للغاز المثالى :

$$(\partial \ln Z / \partial T)_{N,V} \quad (= \frac{3}{2T})$$

$$\therefore U = \frac{3}{2} NkT = \left(\frac{3}{2} \right) RT \quad (7-18')$$

- حساب دالة ضباطة التغير - الانتروبيا (S) - بمغومية (Z(β)) :

كما رأينا قبل ذلك (راجع صفحة (٢٣٨) معادلة (6-37) وكذلك صفحة (٢٦٦) معادلة (7-8):

$$S = Nk \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk$$

$$\therefore S = Nk \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (7-19)$$

وهذه المعادلة تسمى باسم معادلة ساكور^١ وتترود^٢ (١٩١٣) ويمكن اعتبار الجزء $(\frac{3}{2} \ln (2 \pi mk/h^2) + \frac{5}{2} Nk)$ فيها انه يمثل مايسمى بعتبة الانتروبيا (S_0) للمجموعة التي نتدارسها .

- حساب دالة الطاقة الحرة لهلمهولتز (F) بمغومية (Z(β)) :

$$\therefore F = U - TS \quad (5-17)$$

$$\therefore F = U - T \left(Nk \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk \right)$$

$$= -kT \left(N \ln \frac{Z}{N} + N \right) \quad (7-20)$$

ومن ذلك يمكن ايضا حساب دالة الطاقة الحرة لجيبز (G) وكذلك دالة الجهد الديناميكي الحراري الكيميائي (μ) .

^١ Sakur

^٢ Tetrode

- حساب دالة الضغط (P) :

من معادلة (5-18) :

$$dF = -PdV - SdT$$

$$\therefore P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} \quad (7-21)$$

وهي تقابل المعادلة العامة للغازات (معادلة (1-1)) .

(٥) التفسير الاحصائي للشغل المبذول والطاقة الحرارية المتبادلة :

من معادلة (6-45)

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}n_i^2$$

نلاحظ انه بتثبيت (n_i^2) فإن الطاقة (ϵ_i) تعتمد فقط على حجم الوعاء :

$$\ln \epsilon_i = \left[\ln\left(\frac{h^2}{8m}\right) + \ln n_i^2 \right] - \frac{2}{3} \ln V$$

ويمكننا التعبير عن تأثير تغير الحجم (V) بمقدار صغير على الطاقة بإجراء التفاضل على هذه المعادلة :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\epsilon_i} d\epsilon_i &= [0 + 0] - \frac{2}{3} \frac{1}{V} dV \\ \frac{d\epsilon_i}{\epsilon_i} &= -\frac{2}{3} \frac{dV}{V}, d\epsilon_i = -\frac{2}{3} \epsilon_i \frac{dV}{V} \quad (7-22)\end{aligned}$$

ويضرب كلا من جانبي معادلة (7-22) في (N_i)

$$\begin{aligned}\therefore N_i d\epsilon_i &= -\frac{2}{3} \frac{N_i \epsilon_i}{V} dV \\ \therefore \sum N_i d\epsilon_i &= -\frac{2}{3} \frac{\sum N_i \epsilon_i}{V} dV = -\frac{2}{3} \frac{U}{V} dV \\ &= -\frac{2}{3V} \left(\frac{3}{2} NkT \right) dV \\ &= -PdV \quad (7-23)\end{aligned}$$

وهذه النتيجة (معادلة 7-23) يمكن أن نفسرها على أن التغير التفاضلى (dV) فى حجم الوعاء الذى يشغله الغاز يتسبب فى تغير مستويات طاقات الجزيئات دون تغيير فى عدد الجزيئات (N_i) التى تشغل هذه المستويات . من ناحية أخرى عند تغيير العدد (N_i) مع ثبوت (ϵ_i) فإن :

$$d(\ln w) = \frac{1}{kT} \sum \epsilon_i dN_i$$

ولكن $(S = k \ln (w))$.

$$\therefore dS = \frac{1}{T} \sum \epsilon_i dN_i$$

$$\therefore \sum \epsilon_i dN_i = TdS = dQ \quad (7-24)$$

أى أن اكتساب طاقة حرارية (dQ) يصاحبها تغير فى اعداد الجزيئات التى تشغل مستويات الطاقة دون تغير فى هذه المستويات نفسها .

وعلى ذلك يمكننا اعادة التعبير عن القانون الأول للديناميكا الحرارية فى صورة توضح التقابل بين وجهة النظر الميكروسكوبية (الاحصائية) ووجهة النظر الماكروسكوبية التى سبق ان اشير اليه فى الباب الاول كما يلى :

$$dU = (dQ - dW) = T.dS - P.dV = (\sum \epsilon_i dN_i) - (\sum N_i d\epsilon_i) \quad (7-25)$$

(٦) دالة التجزئ لغاز كل من جزيئاته ثنائى الذرة :

سبق أن اشرنا ان الجزيئات ثنائية الذرة تتميز بإمكانية التحرك بأسلوبين آخرين بجانب حركتها الانتقالية وهى الحركة الدورانية والحركة التذبذبية . وعلى فرض

استقلالية كل نوعية من هذه الحركات عن بعضها يمكننا التعبير عن الحرارة النوعية الجزيئية لمثل هذا الغاز على انها مجموع الحرارة النوعية المرتبطة بكل نوعية بمعنى:

$$C_V = (C_V)_{(trans)} + (C_V)_{(rot)} + (C_V)_{(vib)} \quad (7-26)$$

بينما دالة بولترمان لجزيئ مثل هذا الغاز عبارة عن :

$$(Z) = (Z)_{(trans)} \cdot (Z)_{(rot)} \cdot (Z)_{(vib)} \quad (7-27)$$

وكما في حالة جزيئات الغاز أحادية الذرة فإن :

$$(Z)_{(trans)} = V \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \quad (7-5)$$

أما $(Z)_{(rot)}$, فيلاحظ مايلي :

بالنسبة للدالة $(Z)_{(rot)}$ فتعرف كما يلي :

$$(Z)_{(rot)} = \sum (2j+1) e^{-(j(j+1))/(8\pi^2 IkT)} \quad (7-28)$$

حيث $(h/2\pi) \cdot (j(j+1))$ عبارة عن كمية الحركة الدورانية تبعا لمبادئ فيزياء الكم ، I عزم القصور الذاتي للجزيئ (ثنائي الذرة هنا) . ويلاحظ ان عدد حالات الكم المقابلة لعدد الكم j عبارة عن $(2j+1)$ - وذلك ايضا تبعا لأساسيات فيزياء ميكانيكا الكم . وفي المعتاد يرمز للكمية $(h^2 / 8 \pi^2 Ik)$ بالرمز $(\theta_r \text{ أو } \theta_{rot})$.

ويمكننا تقريب الجانب الايمن من معادلة (7-28) بحيث ان المعادلة تصبح بالصورة التالية :

$$(Z)_{\text{rot.}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\theta_r/T} \quad (7-28')$$

$$, (Z)_{\text{rot.}} = 1 + 3e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 7e^{-12\theta_r/T} \quad (7-29)$$

وبذلك يكون الحد الاول من هذه السلسلة هو الذى يعيننا عند درجات الحرارة المنخفضة ($T \ll \theta_r$) مع اهمال باقى الحدود . عندئذ

$$(Z)_{\text{rot}} = 1, \quad (T \ll \theta_r) \quad (7-30)$$

كما ان الطاقة الداخلية المقابلة (U_{rot}) - راجع معادلة (7-18) - تساوى صفرا . ولذلك تهمل مشاركة الحركة الدورانية للجزئ عند درجات الحرارة المنخفضة .

أما عند درجات الحرارة المرتفعة ($T \gg \theta_r$) يمكن استبدال عملية الجمع فى معادلة (7-28') بعملية تكامل :

$$(Z)_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\theta_r/T} dj \quad (T \gg \theta_r)$$

$$\therefore (Z)_{\text{rot}} = T/2\theta_r \quad (\text{للجزئ المتصف بالتماثل}) \quad (7-31)$$

$$, (Z)_{\text{rot}} = T/\theta_r \quad (\text{للجزئ الغير متصف بالتماثل}) \quad (7-32)$$

$$\therefore (U)_{\text{rot}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{rot}}}{\partial T} \right) = NkT \quad (T \gg \theta_r) \quad (7-33)$$

أما بالنسبة للحركة التذبذبية فنحللنا مبادئ ميكانيكا الكم أن طاقة الحركة المقابلة لها (ϵ_{vib}) تعطى بالعلاقة التالية :

$$(\epsilon)_{\text{حركة تذبذبية}} = \epsilon_{\text{vib}} = (n + 1/2) h\nu \quad (7-34)$$

حيث (h) ثابت بلانك ، عدد الكم (n) ويأخذ القيم $(0, 1, 2, \dots)$ وبذلك فإن دالة بولتزمان (Z_{vib}) المقابلة للحركة التذبذبية تأخذ الصورة التالية :

$$(Z_{\text{vib}}) = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}} \quad (7-35)$$

ويمكننا تقريب السلسلة ونعبر عنها بحيث (Z_{vib}) تصبح كالتالى :

$$(Z)_{\text{vib}} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (7-35)$$

$$\begin{aligned}\therefore U_{\text{vib}} &= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_{\text{vib}}) \\ &= Nhv \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{hv/kT} - 1} \right] \quad (7-36)\end{aligned}$$

وبذلك نستطيع ان نعبر عن دالة بولتزمان للجزئ ثنائي الذرة كما يلي :

$$(Z)_{\substack{\text{جزئ} \\ \text{ثنائي} \\ \text{الذرة}}} = \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \left[\frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \right] \left[\frac{e^{-hv/2kT}}{1 - e^{-hv/kT}} \right] \quad (7-37)$$

مثال (٧-١):

اذا فرض ان جزيئات غاز النيتروجين تتصف بما يلي :

$$\left(\frac{h^2}{8\pi^2 Ik} \right) = 2.86 \quad , \quad \frac{hv}{k} = 3340$$

احسب Z وكذلك الخصائص الديناميكية الحرارية التالية للجرام الجزيئي من هذا

الغاز :

(أ) دالة الطاقة الداخلية

(ب) دالة الانتالبي

(ج) دالة علمهولتر

(د) دالة الانتروبيا .

الحل :

دالة التجزئ للجسيم الواحد الخاصة بالحركة الانتقالية :

$$\begin{aligned} Z_{\text{tran}} &= V \left(\frac{2\pi k T m}{h^2} \right)^{3/2} \\ &= 22.4 \times 10^{-3} \left(\frac{(6.28) \cdot (1.38 \times 10^{-23}) \cdot (300) \cdot (4.65)}{44 \times 10^{-68}} \right)^{3/2} \\ &= 22.4 \times 10^{-3} \left((2.75)^3 \times 10^{135} \right)^{1/2} = 3.23 \times 10^{66} \end{aligned}$$

ودالة التجزئ للجسيم الواحد الخاصة بالحركة الدورانية :

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{(2) h^2} = 52.4$$

ودالة التجزئ للجسيم الواحد الخاصة بالحركة التذبذبية :

$$Z_{\text{vib}} = \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{e^{-5.5}}{1 - e^{-11.1}} \sim 0.0008$$

(أ) الطاقة الداخلية لجرام جزيئي واحد :

$$\begin{aligned}
 (U) \text{ جرام جزيئي واحد} &= \frac{3}{2}RT + \frac{R\hbar\nu}{k} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\nu/kT} - 1} \right) \\
 &= \left(\frac{5}{2} \right) (8.31)(300) + (8.31)(3340) \left(\frac{1}{2} + 0 \right) \\
 &= 14.4 \times 10^3 \quad \text{J/(gm.mole)}
 \end{aligned}$$

(ب) دالة الانتالبي لجرام جزيئي واحد :

$$H \text{ جرام جزيئي واحد} = U \text{ جرام جزيئي واحد} + RT = 14.7 \times 10^3 \quad \text{J/(gm.mole)}$$

(جـ) دالة هلمهولتز لجرام جزيئي واحد :

$$\begin{aligned}
 (F) \text{ جرام جزيئي واحد} &= -RT \left(\ln \frac{Z_{\text{tran.}}}{N_{\text{av}}} + \ln Z_{\text{rot}} + \ln Z_{\text{vib}} + 1 \right) \\
 &= - (8.31)(300) (70.5 + 2.3 \log 52.4 + 0 + 1) \\
 &= - 1.88 \times 10^5 \quad \text{J.}
 \end{aligned}$$

(د) دالة الانتروبيا لجرام جزئى واحد :

$$S_{\text{trans}} = R \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{Z_{\text{tran}}}{N_{\text{av}}} \right) \\ = 8.31 (2.5 + 70.5) = 606.6$$

$$S_{\text{rot}} = R (1 + \ln Z_{\text{rot}}) \\ = (8.31) (1 + 2.3 \log 52.4) = 41.1$$

$$S_{\text{vib}} = R \left[\frac{(h\nu/kT)}{e^{h\nu/kT} - 1} - \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right] = 0.19$$

$$S_{\text{كلية}} = 606.6 + 41.1 + 0.19 = 647.9 \text{ J/(gm.mole)}^\circ\text{K}$$

مثال (٧-٢):

احسب النسبة بين ما يعرف بالطول الموجى الحرارى لجزئى غاز ما (λ_h) والطول الموجى لموجة دى برولى المصاحبة لهذا الجزئى عندما يتحرك بطاقة حركة انتقالية ($3 kT/2$).

الحل : تبعا لتعريف كل من (λ_h)، (λ_{Broglie})

$$\lambda_h = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

$$\lambda_{\text{Broglie}} = \frac{h}{\sqrt{3 m k T}}$$

$$\lambda_h / \lambda_{\text{Broglie}} = \frac{3}{2\pi} \sim 0.5$$

(٧) الخصائص الديناميكية الحرارية لبلمرة في اطار القانون الاحصائي لماكسويل وبولتزمان :

منذ (١٨١٩) اوضح العالمان ديولنج وبيني على اساس الديناميكا الحرارية .
التقليدية المُمثل في مبدأ تساوى تجزئ الطاقة على درجات الحرية بواقع $(\frac{1}{2} kT)$ لكل منها . اوضح هذان العالمان مايلى :

$$(C_V)_{\text{بلمرة}} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{1}{2} kT \right) \cdot (6N_{av}) \right] = 3R \quad (7.38)$$

وتوضح المشاهدات التجريبية - عند درجات الحرارة العادية - صحة هذا القانون. ولكن عند درجات الحرارة المنخفضة وُجد أن الحرارة النوعية تقل قيمتها كثيراً عن ذلك . بل انها تقرب من الصفر (راجع شكل (٧-١)).

وفي محاولة لتفسير ذلك افترض العالم أينشتاين فى (١٩٠٧) اختزال جميع الترددات (ν_i) داخل البلورة - والمتوقع ان يكون عددها من $(i = 1)$ الى $(i = 3N)$ - حيث (N) عدد الجزيئات او الذرات داخل البلورة - الى تردد واحد (ν) مشترك لجميع الذرات وينتج عن الاهتزازة المستقلة لكل ذرة بالنسبة لموضعها المحدد داخل البلورة .
معنى ذلك الفرض من جانب أينشتاين أن الطاقة الداخلية للبلورة :

$$(U)_{\text{بلمرة}} = U_0 + 3Nk \left(\frac{h\nu}{k} \right) \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (7-39)$$

$$\therefore (C_V)_{بلورة} = 3 N_{av} k \left(\frac{h\nu}{k} \right)^2 \cdot \frac{1}{T^2} \cdot \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (7-40)$$

وتسمى هذه المعادلة (7-40) "علاقة اينشتاين للحرارة النوعية للبلورات" ووجد انها تتفق - حتى درجة حرارة ٢٠ درجة كلفن - مع المشاهدات التجريبية، ولكن عند انخفاض درجات الحرارة عن هذه القيمة يلاحظ اختلافا كبيرا بين النظرية والتجربة . وهذا دعا العالم ديباي (١٩٢٧) التقدم بنموذج خاص بالبلورات مبنى على الفروض التالية:

- الجزيئات داخل البلورة كل منها مفرد الذرة ولكل منها مكان معين داخل الشبكة البلورية (ولذلك فهي تُعتبر مميزة عن بعضها).
- لا يتحرك الجزيء داخل البلورة حركة انتقالية او حركة دورانية ولكن متاح له حركة تذبذبية في ثلاث ابعاد حول مكانه المحدد له . معنى ذلك ان طاقة حركة الجزيء تتمثل في: $(\frac{1}{2} m \omega^2 q^2)$.
- تبعا لمفاهيم فيزياء ميكانيكا الكم فإن أى جزيء داخل البلورة عندما يُثار اثناء تذبذبه في اتجاه معين فإنه لاينطلق منه اى طاقة في اتجاه مخالف لاتجاه حركته الرئيسية. ومعنى ذلك امكانية فصل معادلة شروندجر الى عدد (3 N) من المعادلات تقابل العدد الكلى للاحداثيات (3 N) التى تتبع العدد الكلى (N) للجزيئات فى الشبكة البلورية . كل من هذه المعادلات تمثل معادلة شروندجر لمتذبذب توافقى بسيط ويؤدى حلها الى مستويات الطاقة :

$$\epsilon_i = nh\nu_i + \frac{1}{2}h\nu_i, \quad (n=0,1,2,\dots)$$

$$Z = g_{or} \sum_{i=1}^{3N} e^{-(\epsilon_0 + \sum \epsilon_i)/kT}$$

$$= g_{or} \sum_{i=1}^{3N} e^{-\epsilon_0/kT} e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu_i/kT}$$

إذا دالة بولتزمان (Z_i) للبلورة بأكملها عبارة عن (تذكر ان الجزيئات (N) معتبرة انها مميزة عن بعضها :

$$Z_i = g_{or} e^{-\epsilon_0/kT} \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-h\nu_i/kT}}{(1 - e^{-h\nu_i/kT})} \quad (7-41)$$

حيث g_{or} = عدد الحالات الكمية المقابلة للاتجاهات المتاحة للذرات في الشبكة البلورية (كل اتجاه يتم على مدها حركة تذبذبية معينة) .

ϵ_0 = طاقة نقطة الصفر (بالمفهوم الكمي) - أى طاقة وضع .

وتبعاً للنموذج الاحصائى لماكسويل وبولتزمان فإن التوزيع الاحصائى للذرات داخل البلورة والاكثر احتمالية هو :

$$N_i = \frac{g_{or}(3N)}{Z} \exp[-(\epsilon_0 + \sum \epsilon_i)/kT] \quad (7-42)$$

وبذلك يمكننا على نمط ما تم عمله بالنسبة للغاز تعيين الخصائص الديناميكية الحرارية للبلورة . ونكتفي فيما يلي بحساب الطاقة الداخلية (U) للبلورة والحرارة النوعية (C_V) تبعاً لنموذج ديبي :

$$\begin{aligned}
 (U)_{\text{بلورة (ديبي)}} &= U_0 + h \sum_{i=1}^{3N} \nu_i (e^{h\nu_i/kT} - 1)^{-1} \\
 &= \left(\epsilon_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2} \right) + h \sum_{i=1}^{3N} \frac{\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \\
 &= \epsilon_0 + h \int_0^{\nu_{\max}} \left[\frac{\nu}{2} + \frac{\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] \left[\frac{9N_{\text{av}}}{\nu_{\max}^3} \cdot \nu^2 d\nu \right] \quad (7-43)
 \end{aligned}$$

وهذه المعادلة تم الوصول إليها بان استبدل ديبي عملية الجمع بعملية تكامل مع افتراض ان الذبذبات داخل الوسط المتجانس الذي يمثل البلورة لها كثافة عددية (راجع معادلة (7-51) صفحة (٢٩٠)) فيما يخص الفوتونات - (dN)_{vib} - تتناسب طردياً مع التردد :

$$(dN)_{\text{vib}} = C \nu^2 d\nu$$

حيث يعتمد ثابت التناسب (C) على حجم البلورة وسرعة الموجات . عندما يصل التردد لقيمه القصوى (ν_{max}) فإن العدد الكلي (N_{vib}) يصبح مساوياً (3 N) - ويُعتبر هذا أهم اضافة تقدم بها ديبي على نموذج اينشتاين

$$\int_0^{\nu_{\max}} (dN)_{\text{vib}} = 3N = \frac{C \cdot \nu_{\max}^3}{3}$$

باجراء التفاضل على معادلة (7-43) نحصل على الحرارة النوعية مع ثبوت الحجم (C_V) للبلورة :

$$(C_V)_{\text{ديبى}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = (3N_{av}k) \int_0^{v_{\max}} \left(\frac{3v^2}{v_{\max}^3} \right) \cdot \left(\frac{hv}{kT} \right)^2 \left(\frac{e^{hv/kT}}{(e^{hv/kT} - 1)^2} \right) dv \quad (7-44)$$

وسوف يكون من المناسب تعريف متغير جديد لاجراء التكامل بالصورة التالية:

$$x = \frac{hv}{kT} , \quad x_{\max} = \frac{hv_{\max}}{kT} = \frac{\theta_D}{T} \quad (7-45)$$

حيث θ_D درجة الحرارة المميزة لنموذج ديبي للبلورة .

وبذلك تصبح معادلة (7-44) كما يلى :

$$\frac{C_V}{3R} = \frac{3}{(\theta_D/T)^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (7-46)$$

وعند درجات الحرارة المرتفعة يصبح $((x^4 \cdot e^x) / (e^x - 1)^2)$ مساويا (x^2) وإذا تعطينا (معادلة (7-44)) الآتى :

$$\frac{C_V}{3R} = \frac{3}{(\theta_D/T)^3} \cdot \frac{(\theta_D/T)^3}{3} = 1$$

أى أن :

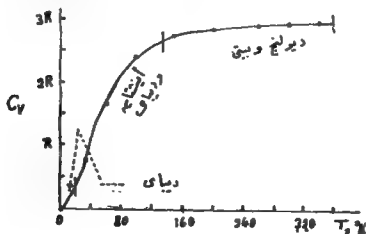
$$C_V \Rightarrow 3R \quad (7-17)$$

وهو قانون ديولنج ويبنى كما نعلم - شكل (٧-٧) .

أما عند درجات الحرارة المنخفضة (T تقرب من الصفر المطلق) فإن :

(- حيث يتم إجراء التكامل بالتبزيء) -

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{3R} &= \frac{3}{(\theta_D/T)^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4}{(e^x - 1)^2} dx \\ &= \frac{3}{(\theta_D/T)^3} \left[\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^4 \left(-\frac{1}{e^{\theta_D/T} - 1} \right) - \int_0^{\theta_D/T} \left(-\frac{1}{e^x - 1} \right) (4x^3 dx) \right] \end{aligned}$$



شكل (٧-٧)

مقارنة بين تغير (C_V) مع (T) نظريا وديولنج
(المادة المنصهرة)

$$\therefore \frac{C_V}{3R} = (4) \left(\frac{3}{(\theta_D/T)^3} \right) \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3(\theta_D/T)}{(e^{\theta_D/T} - 1)} \quad (7-48)$$

وحيث أن (T تقرب من الصفر) افترضنا إذا

$$\frac{3(\theta_D/T)}{(e^{\theta_D/kT} - 1)} \rightarrow 0$$

$$\therefore \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \rightarrow \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 3\zeta(4)$$

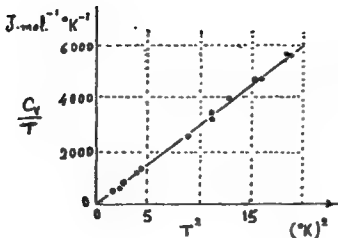
حيث دالة زيتا (ريمان) "ζ(4)" عبارة عن :

$$\zeta(4) = 1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots = \frac{\pi^4}{90} \quad (7-49)$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{C_V}{3R} &\rightarrow (4) \left(\frac{3}{(\theta_D/T)^3} \right) \left(\frac{(3!)(\pi^4)}{90} \right) = \frac{4\pi^2}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \\ &= 77.9 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (7-50) \end{aligned}$$

(أي أنه $(C_V/T) \propto T^2$ - راجع شكل (٧-٧)) .

وذلك لدرجات الحرارة المنخفضة (في حدود $(T/\theta_D) < (4/100)$) ويوضح شكل (٧-٧) بعض نتائج نموذج ديباي .



الدرجات الحرارية (باستخدام مادة
كلوريد البورتاسيوم) على صفة
قانون ديبي الموضح بمعادلة
(7-50)

شكل (٧-٧)

(ب) تطبيقات خاصة بالقانون الاحصائي لبوز واينشتاين :

من أهم الجسيمات التي تنطبق عليها الميكانيكا الاحصائية لبوز واينشتاين هي الفوتونات - أى كمات الضوء - لذلك ربما يكون من المناسب قبل ان نبدأ دراسة بعض التطبيقات هذه أن نعيد صياغة القانون الخاص لعدد الحالات الكمية (معادلة (6-46) فى حيز الطور بحيث يناسب الفوتونات التى تتميز بأنها تتحرك بسرعة (c) وان كتلتها الساكنة تساوى صفراً.

لاتمام ذلك نستبدل الطاقة (ϵ) فى معادلة (6-46) فى حالة الجسيمات ($\epsilon = p^2/2m$) بما يقابلها للفوتونات حيث طاقة الفوتون وكمية حركته الخطية تربطهما العلاقة :

$$\epsilon = hv = pc \quad (7-50)$$

فإذا عبّرنا عن الحالات الكمية المقابلة لمدى كمية الحركة $(p, p + dp)$ بالعدد $(g_p dp)$:

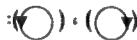
$$g_p dp = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{p}{\sqrt{2m}} \cdot \frac{1}{2m} \cdot 2p dp$$

$$= \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp \quad (7-51)$$

وبعد التخلص من الكتلة (m) نعبّر عن p بدلالة التردد ν تبعاً لمعادلة (7-50) .
وبذلك يكون عدد حالات الكم $(g_\nu d\nu)$ في مدى التردد $(\nu, \nu + d\nu)$:

$$g_\nu d\nu = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{h^2 \nu^2}{c^2} \cdot \frac{h}{c} d\nu \quad (7-51')$$

وبما أن الفوتون يتميز بإمكانية استقطابه في حالتين من الاستقطاب _____ اب



$$\therefore g_\nu d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^3 d\nu \quad (7-51, a)$$

() قانون بلانك للتوزيع الطيفي لاشعاع الجسم تام السواد :

تبعاً لقانون بوز واينشتاين الاحصائي (معادلة (6-68) :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} - 1} \quad (6-68)$$

ويلاحظ أنه بالنسبة للجسيمات التي لا تتبع مبدأ باولي مثل الفوتونات ليس هناك أهمية بالنسبة لتغير عدد الجسيمات المرتبط بدالة الجهد الكيميائي ولذلك توضع μ مساوية للصفر .

$$\therefore N_i = \frac{g_i}{e^{\epsilon_i/kT} - 1} \quad (7-52)$$

ولكن ($g_i, \epsilon_i = h\nu$) نعوض عنها من معادلة (7-48) ونعبر عن N_i بالبديل

N_v

$$\therefore N_v = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

وإذا كانت الطاقة التي تقع في المدى ($\nu, \nu + d\nu$) هي ($U_\nu d\nu$) وتسأوى

: ($N_\nu \cdot h\nu \cdot d\nu$)

$$\therefore U_\nu d\nu = \frac{8\pi V}{C^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (7-53)$$

($C = c$) في معادلة (٧-٥٣)

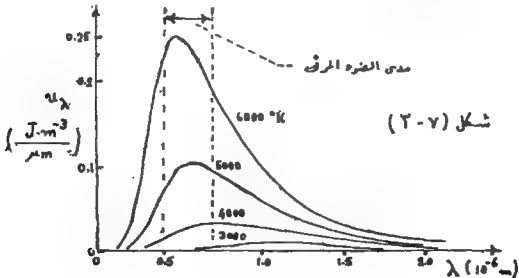
إذا الكثافة الطيفية الإشعاعية ($u_\nu = U_\nu/V = \rho_\nu$) في وحدة المدى من التردد
عبارة عن :

$$\rho_\nu = u_\nu = \frac{8\pi h}{C^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (7-54)$$

وتمثل معادلة (7-54) قانون بلانك الذي توصل اليه في (١٩٠٠) عن طريق
تحليل آخر . ويمكن كتابته بدلالة الطول الموجي ($\lambda = C/\nu$) كما يلي :

$$u_\lambda d\lambda = 8\pi h C \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (7-55)$$

حيث (u_λ) الكثافة الطيفية الإشعاعية في وحدة المدى من الطول الموجي (شكل (٧-٢)).



(٢) ضغط الإشعاع الصادر من الجسم تام السواد وقتون استيفان :

الصورة التي عليها اشعاع الجسم تام السواد داخل تجويف ما حيث درجة الحرارة (T) تشبه الى حد كبير جدا صورة الغاز . فاذا اعتبرنا حجم التجويف (V) وانه مملوء بفوتونات ذات ترددات مختلفة ويتم انتقاء عينة منها تمثل بالمجموعة (N_v) بتردد (v) . كل فوتون طاقته إذا ($h\nu$) وسرعته بالطبع (c) وليس له كتلة ساكنة كما اتفقنا نوا فكتلته النسبية ناتجة كلية من سرعته ($m = h\nu/c^2$) . ولقد رأينا في اطار النظرية الحركية للغازات ان ضغط الغاز (P) عبارة عن :

$$P = \frac{1}{3} \left(\frac{N}{V} \right) (m \cdot v_{rms}^2) \quad (1-9)$$

إذا لو افترضنا تطبيق هذه العلاقة على الفوتونات التي تردد كل منها (v)

$$\therefore P_v = \frac{1}{3} \left(\frac{N_v}{V} \right) \left(\frac{h\nu}{c^2} \right) \cdot c^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{N \cdot h\nu}{V} \right) = \frac{u_v}{3}$$

وعلى ذلك يكون الضغط الكلي الناتج عن جميع نوعيات الفوتونات الموجودة داخل الحيز (V) عبارة عن :

$$P = \sum P_v = \sum \frac{u_v}{3} = \frac{u}{3} \quad (7-56)$$

أى ان اشعاع الجسم تام السواد يحدد تماماً بكل من : ضغط الاشعاع (P) وحجم الحيز اى حجم الاشعاع (V) ودرجة حرارة المادة التى فى حالة اتزان ديناميكى حرارى مع الاشعاع والتى يمكن ان تسمى درجة حرارة الاشعاع (T).

وبما اننا وجدنا ان اشعاع الجسم تام السواد يتم وصفه بالدوال الديناميكية الحرارية (T, V, P) إذاً يمكن معاملته كمجموعة استاتيكية بمعنى ان كل معادلة من المعادلات التى درسناها فى اطار الديناميكا الحرارية يمكن كذلك تطبيقها فى هذه الحالة . على سبيل المثال من معادلتى (5-28), (5-33) :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (5-33)$$

$$\therefore u = T \cdot \left(\frac{1}{3} \frac{du}{dT}\right) - \frac{u}{3}$$

$$\therefore \frac{du}{u} = 4 \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\therefore u = b \cdot T^4 \quad (7-57)$$

وهى تتفق تماماً مع قانون إستيفان^١ (راجع صفحة ٢٩٩) (هذه النتيجة توضح لنا أن ضغط الاشعاع $P = bT^4/3$ ويمكن اهماله عند ظروف سطح الارض وذلك على عكس ماهو موجود فى حيز النجوم حيث يصل ضغط الاشعاع الى قيم تفوق ضغط الغاز العادى).

^١ Stefan

مثال (٧-٣):

مبتدئاً بقانون بلانك بدلالة التردد أو الطول الموجي استنتج كلا من :

(أ) قانون "رالي وجينز"^١ وقانون فين^٢ للتوزيع الاحصائي لطيف الاشعاع لجسم تام السواد .

(ب) قانون فين للازاحة .

(ج) قانون بولترمان (معادلة (7-57)).

الحل :

(أ) قانون رالي وجينز يخص الحالة التي فيها الطول الموجي كبير ($\lambda \leftarrow \infty$) اذا
قانون بلانك :

$$u_{\lambda} d\lambda = 8\pi hc \cdot \frac{\lambda^{-5}}{e^{hc/\lambda kT} - 1} d\lambda$$

يمكننا كتابته كما يلي :

$$u_{\lambda} d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{(1 + \frac{hc}{\lambda kT} + \dots) - 1} d\lambda$$

^١ Rayleigh-Jeans

^٢ Wien

$$\therefore u_{\lambda} d\lambda = 8 \pi kT \lambda^{-4} d\lambda \quad (\text{قانون رالى وجينز}) \quad (7-58)$$

بينما قانون فين يخص الحالة التى فيها الطول الموجى صغير ($\lambda \leftarrow 0$) وعلى ذلك يمكننا تقريب المقدار $(1 - [\exp (hc/\lambda kT)])$ بإهمال الواحد الصحيح وبذلك نأخذ معادلة بلانك الصورة التالية :

$$u_{\lambda} d\lambda = 8 \pi hc . (1/\lambda^5) . e^{-hc/\lambda kT} d\lambda \quad (\text{قانون فين}) \quad (7-59)$$

(ب) قانون فين للتأرجحة :

فى شكل (٧-٣) رأينا أن المنحنى الخاص بالتوزيع الاحصائى لطيف اشعاع الجسم تام السواد - مع ثبوت درجة الحرارة (T) - يتميز بقيمة تمثل قيمة قصوى للكثافة الاشعاعية (u_{λ}) فى وحدة المدى من الطول الموجى ، ويحدث ذلك مقابل قيمة معينة للطول الموجى يرمز لها بالرمز (λ_{max}) ويتكرر إجراء التجربة للحصول على منحنيات مشابهة حيث يقابل كل منحنى درجة حرارة معينة لحيز الاشعاع لوحظ أن القيمة القصوى للكمية (u_{λ}) يحدث لها ازاحة ناحية الطول الموجى الاصغر كلما ارتفعت درجة الحرارة (مُعظمنا لآحظ أن جميع المواد عند تسخينها لدرجة التوهج فانها تظهر فى البداية حمراء التوهج ثم تأخذ فى الاصفرار) .

ولكى نتعرف على العلاقة بين (λ_{max}) لمنحنى معين ودرجة الحرارة (T) الخاصة بنتائج نبدأ ثانية بمعادلة بلانك (معادلة (7-55)) فنلاحظ ان (u_{λ}) عبارة عن :

$$u_{\lambda} = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

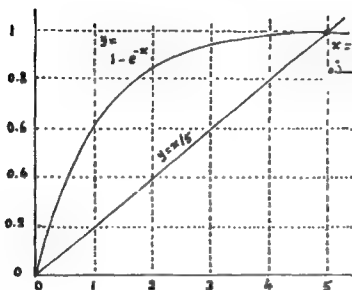
وبإجراء التفاضل على هذه الكمية بالنسبة للطول الموجي ومساواة الناتج بالصفر

(حيث يقابل ذلك شرط وصول (u_λ) لقيمة قصوى) فإن :

$$\therefore \frac{d}{d\lambda} (8\pi ch) \left[\frac{\lambda^{-5}}{e^{ch/\lambda kT} - 1} \right] = 0 \quad , \quad (u_\lambda = \text{Maximum}) \quad \text{- قيمة قصوى}$$

$$\therefore (\lambda^{-5}) \left(\frac{1}{(e^{ch/\lambda kT} - 1)^2} \right) \left(e^{ch/\lambda kT} \right) \left(-\frac{c\lambda^{-6}}{\lambda^2 kT} \right) - \frac{5\lambda^{-6}}{e^{ch/\lambda kT} - 1} = 0$$

$$\therefore 1 - e^{-ch/\lambda kT} = \frac{1}{5} \frac{ch}{\lambda kT} \quad (7-59)$$



ويسهل الحصول على حل هذه

المعادلة يرسم منحنيين :

$$y = \frac{1}{5} \frac{ch}{\lambda kT}$$

$$y = 1 - e^{-ch/\lambda kT}$$

الحل بالرسم البيان للمعادلة (7-59)

وبالطبع على المحور المياني (للمنحنيين)

شكل (٧-٣)

الكمية ($hc/5 \lambda kT$)

فتكون ($hc/\lambda_{\max} kT$) لها قيمة قصوى عند نقطة التقاء المنحنيين . وكما هو موضح

بالشكل فإن :

$$\frac{hc}{\lambda_{\max} kT} = 4.96 \quad (7.60)$$

$$\therefore \lambda_{\max} \cdot T = \frac{hc}{(4.96)k} = \frac{(6.63 \times 10^{-34}) \cdot (3 \times 10^8)}{(4.96) \cdot (1.38 \times 10^{-23})} = 2.98 \times 10^{-3} \text{ metre } ^\circ \text{K} \quad (7.61)$$

من ضمن تطبيقات قانون فين (7-61) استخدامه في الأبحاث الفيزيائية الفلكية مثل تعيين درجات الحرارة على سطح نجم .

(ج) قانون استيفان وبولتزمان :

بإجراء التكامل على الكثافة الطيفية الإشعاعية في وحدة المدى من الطول الموجي (u_λ) نحصل على الكثافة الإشعاعية الكلية (أي مقدار الطاقة الكلية في وحدة الحجم من حيز الإشعاع) الجدران المحددة لهذا الحيز في حالة أتران ديناميكي حراري مع الإشعاع نفسه) .

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (7-62)$$

وسبق لنا مناقشة مثل هذا التكامل (راجع صفحة (٢٨٨)) أثناء دراستنا لنموذج ديباي للبلورات . وبالاستفادة من معادلة (7-49) نجد أن معادلة (7-62) تختزل للصورة التالية :

$$u = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} T^4 \quad (7-63)$$

وبأسلوب مشابه لما أتبع في استنتاج معادلة (2-49) يمكن برهنة ان الكثافة الاشعاعية الكلية (u) مرتبطة بالانبعاث الاشعاعى (اى كمية الطاقة الاشعاعية المنبعثة من وحدة سطح جسم تام السواد فى الثانية الواحدة (\mathfrak{R}_B) بالعلاقة التالية :

$$\mathfrak{R}_B = \frac{c}{4} u = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} T^4 \quad (7-64)$$

وهو قانون إستيفان وبولترمان (اثبته عمليا إستيفان فى (١٨٧٩) ثم استنتجه بولترمان نظريا فى (١٨٨٤) مستخدما اطار الديناميكا الحرارية الاحصائية لماكسويل) وفى معادلة (7-64) من المعتاد الإشارة الى مجموعة الثوابت فى الجانب الايمن لها بالرمز (σ) ويعرف بأنه ثابت إستيفان . وبالتعويض المباشر عن هذه الثوابت يتضح أن:

$$\begin{aligned} \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} T^4 & \quad \text{ثابت إستيفان} \\ &= \frac{(2).(3.14)^5.(1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot ^\circ\text{K}^{-1})^4}{(15).(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec})^3.(3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1})^2} = 5.63 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{K}^{-4} \end{aligned} \quad (7-65)$$

وهذه النتيجة تتفق مع القيمة التجريبية .

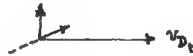
(٣) استنتاج قانون ديبيى بتطبيق القانون الاحصائى لبوز وأينشتاين على "الفونونات" داخل البلورة :

سبق أن درسنا نموذج ديبيى للبلورة ورأينا انه مبنى على فرض ان الذرات داخل الشبكة البلورية فى المادة الجامدة تتصرف بحركة تنبذنية . وما نود اضافته هنا عن ما درسناه بهذا الخصوص هو ان تلك الحركة التنبذنية لكل درجة حراره منها يصاحبها انطلاق "كمات" تسمى فونونات^١ يمكن معاملتها بأسلوب مشابه لما درسناه بالنسبة للفوتونات الا أن هناك فرق هام وهو ان الفونون ينتشر داخل البلورة بسرعة مختلفة تماما عن سرعة الضوء التى ينتشر بها الفوتون فى الفراغ . كذلك يتميز الفونون بمتوسط مسار حر داخل الشبكة البلورية (وكما حدث بالنسبة لاهمال هذه الحقيقة بالنسبة لجزيئات الغاز المثالى سوف نعتبر ان الفونونات تتحرك بحرية داخل الشبكة البلورية حيث تتم بسرعتين احدهما (v_D) وهى سرعة الحركة الموجية الطولية والاخرى (v_{D_t}) وهى سرعة الحركة الموجية المستعرضة . ويشبه الفوتون الفونون بأن طاقته عبارة عن حاصل ضرب ثابت بلانك فى التردد الخاص بالحركة التنبذنية للذرة . ويمكن اذا التعبير عن هذه الطاقة كما يلى :

$$\text{طاقة الفونون} = \frac{h}{2\pi} \nu_D \cdot \frac{2\pi}{\lambda_D}$$



$$\text{طاقة الفونون} = \frac{h}{2\pi} \nu_{D_t} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_t}$$



(شكل ٧-٤) سرعتى انتشار الفونونات داخل الشبكة البلورية لمادة جامدة

^١ Phonons

$$\text{طاقة الفوتون} = \frac{h}{2\pi} \nu_{D_\ell} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_\ell} \quad (7-66,a)$$

و المعادلتان (7-66, a) و (7-66, b) تعطيناه طاقة الفوتون
لنوعيتي حركة الفوتون الموجية

$$\text{طاقة الفوتون} = \frac{h}{2\pi} \nu_{D_t} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_t} \quad (7-66,b)$$

ويتضح من الرسم الموضح بصفحة (٣٠٠) والذي يمثل المعادلتين (7-66,b), (7-66,a) أن هناك "حالة كمية" مقابلة للعدد الموجي للحركة الموجية الطولية بجانب "حالتين كميتين" مقابلتان للعدد الموجي للحركة الموجية المستعرضة. وبالتوازي مع معادلة (7-48) للفوتونات فإن الكثافة العددية للحالات الكمية للفوتونات في مدى الوحدة من الطاقة هو :

$$g_E = \frac{4\pi V \epsilon^3}{h^3} \left(\frac{1}{\nu_{D_\ell}^3} + \frac{2}{\nu_{D_t}^3} \right) \quad (7-66)$$

ومرة أخرى نتذكر فرض ديبي أن التردد (ν_{max}) يقابل الشرط أن العدد الكلى للحركات التذبذبية المتاحة يساوى ثلاثة أمثال عدد الذرات في البلورة أى ($3N$) وهذا يعنى بالنسبة للفوتونات أن (راجع صفحة (٢٨٥)):

$$\epsilon_{\max} = h\nu_{\max}$$

$$\therefore \int g_{\epsilon} d\epsilon = 3N = \int_0^{\epsilon_{\max}} \frac{4\pi V \epsilon^2}{h^3} \left(\frac{1}{v_{D\ell}^3} + \frac{2}{v_{Dt}^3} \right) d\epsilon$$

وهذه المعادلة تؤدي الى (فى حالة كَوْن أن T اصغر بكثير من θ_D) الى (U) الطاقة الكلية للبلورة (مع إضافة - عند درجة الصفر المطلق حيث لا يوجد فونونات - طاقة نقطة الصفر U_0):

$$\epsilon = \frac{9}{8} k\theta_D N + \frac{3}{5} \pi N k \theta_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 -$$

حيث U_0 تم حسابه من :

$$U_0 = \int_0^{\epsilon_{\max}} \frac{4\pi V \epsilon^2}{h^3} \left(\frac{1}{v_{D\ell}^3} + \frac{1}{v_{Dt}^2} \right) \left(\frac{\epsilon}{2} \right) d\epsilon \quad (7-67)$$

$$\therefore C_v = \frac{12}{5} \pi^4 N_{av} k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (7-68)$$

وهي تقابل معادلة ديبياي التى ناقشناها بعيدا عن التوزيع الاحصائى للفونونات (راجع معادلة (7-50) صفحة (٢٨٨) و شكل (٧ - ٧') و شكل (٧ - ٢) .

(ج) بعض التطبيقات للقانون الاحصائي لفيرمي وديراك :

(١) سلوك جسيمات غاز يتبع مبدأ باولي عند درجات الحرارة المنخفضة :

(مثال لذلك غاز الالكترونات الحرة التي تتحرك "بحرية" داخل الشبكة البلورية لقطعة من معدن):

من معادلة (58-6) - راجع صفحة (٢٥٢) - التي تُعبر عن القانون الاحصائي لفيرمي وديراك يتضح ان في هذه الحالة :

$$\frac{N_i}{g_i} = \rho_i = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} + 1} \quad (7-69)$$

حيث : (ρ_i) متوسط إشغال الجسيمات (N_i) للحالات الكمية (g_i) المتاحة والمنتمية جميعا لمستوى الطاقة (حركة انتقالية) ϵ_i بينما (μ) ترمز لدالة الجهد الديناميكي الحراري الكيميائي وهي تعتمد اعتمادا مباشرا كما اتضح من قبل على عدد الجسيمات وتغير تركيزها العددي من نقطة الى أخرى داخل المادة (راجع صفحات (٢٠٠) و (٢١١) ومعادلتى (52-5), (33-5). ولو ان هذه الدالة بالطبع تتغير بتغير درجة الحرارة الا اننا فى معرض حديثنا هنا سنعتبر انها ثابتة وتساوى قيمتها عند درجة الصفر المطلق ولذلك سيرمز لها بالرمز (μ_0) وسبب ذلك كما سيتضح فيما بعد ان التغير بين $(\mu)_{T=0}$ و $(\mu)_{T>0}$ لا يتعدى نسبة (٠,٠١). ثم بعد ذلك نناقش تغيرها مع تغير (T) . (راجع صفحات (٣٠٩) و (٣١٢) و (٣١٣) ومعادلة (72-7)).

ونستطيع الآن التوصل مباشرة الى قانون توزيع الجسيمات (وتسمى حينئذ "الفيرميونات") تبعا لطاقة الحركة الانتقالية للجسيم ونلك بالاستعانة بمعادلة (47-6)

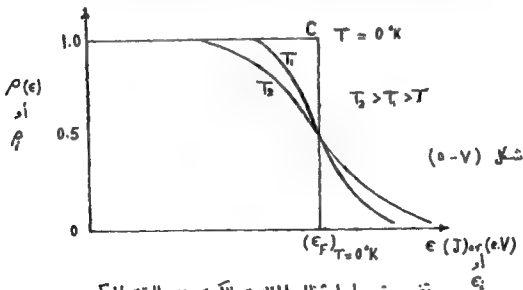
للحصول على عدد الجسيمات المتاح لها أن تشغل (g_i) للحالات الكمية ويتميز بطاقة حركة انتقالية في المدى من (ϵ_i) إلى ($\epsilon_i + d\epsilon_i$) :

$$dN_i = \frac{2\pi g_i V}{h^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\sqrt{\epsilon_i} d\epsilon_i}{e^{(\epsilon_i - \mu_0)/kT} + 1} \quad (7-70)$$

ومعنى ذلك أن مجموع طاقات الحركة الانتقالية (ϵ_{tot}) عبارة عن :

$$\epsilon_{tot} = \int_0^{\infty} \epsilon_i dN_i = \int_0^{\infty} \frac{2\pi g_i V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{\epsilon_i^{\frac{3}{2}} d\epsilon_i}{e^{(\epsilon_i - \mu_0)/kT} + 1} \quad (7-71)$$

ويوضح شكل (٥-٧) ثلاث منحنيات تم رسمها على أساس معادلة (7-70) مقابلة لثلاث درجات حرارة [$T_2 > T_1 > T (= 0^\circ K)$] ومنه نفهم النقاط التالية :



تغير متوسط إشغال الحالات الكمية مع لاقته الحركة
الانتقالية للالكترونات الحر داخل معدن. لتغيرت درجات
حرارة مختلفة

- بالنسبة للمنحنى ($T = 0^\circ K$) يلاحظ مايلي :

فانه لقيم (ϵ_i) اقل من (μ_0) :

$$e^{\frac{\epsilon_0 - \mu_0}{kT}} = e^{-\infty} = 1/e^{\infty} = \text{ZERO}$$

$$\therefore \rho_i = \frac{1}{0+1} = 1 \quad (7-72)$$

بينما لقيم (ϵ_i) اكبر من (μ_0) :

$$\rho_i = \frac{1}{e^{\infty} + 1} = 0 \quad (7-73)$$

- بالنسبة للمنحنى ($T_1 > T$) نجد الجزء المقابل للنقطة (C) يبدأ في تحوله من ركن قائم الزاوية الى "منحنى" اكثر سلاسة وكلما زادت قيمة درجة الحرارة يقرب المنحنى نفسه من منحنى ماكسويل وبولتزمان .

من ذلك - ومن معادلة (7-72) بذاتها - نستطيع ان نعرف (μ_0) بأنها تمثل "قمة" مستويات الطاقة التي يتم شغلها عند درجة الصفر . وتعطى (μ_0) رمز (ϵ_F) حيث تسمى "مستوى فيرمي" في التوزيع الاحصائي للجسيمات التي تتبع مبدأ باولي . وفي اطار هذا المبدأ يمكننا فهم كيف ان الجسيمات في درجة الصفر المطلق تتصف بطاقة حركة مداها من الصفر الى قمة (ϵ_F)_{T=0} وانها تشغل جميع الحالات الكمية المتاحة بنسبة مائة في المائة كما يلي :

نفرض ان حيزاً ما كان فارغاً استقبل الجسيم الاول من تلك الجسيمات عند درجة $(T = 0^\circ K)$. بالطبع سوف يشغل هذا الجسيم "الاول" الحالة الكمية المقابلة لادنى طاقة . ثم باضافة الجسيم الثانى لايمتطيع ان يشارك الجسيم الاول فى شغل هذه الحالة (غير مسموح بذلك تبعاً لقاعدة باولى) فيضطر ان يشغل الحالة الكمية الثانية المتاحة عند درجة $(T = 0^\circ K)$. وبنفس النمط يشغل الجسيم الثالث الحالة الكمية الثالثة وهكذا . وبذلك يتضح لماذا جسيم مفرد فقط يشغل الحالة الكمية المقابلة لطاقة مساوية للصفر بينما جميع الجسيمات الاخرى لابد وان تشغل الحالات الكمية المقابلة لمستويات طاقة اكبر من الصفر . ومعنى ذلك ان متوسط طاقة الحركة $(\bar{\epsilon})$ اكبر من الصفر (حتى عند درجة الصفر المطلق) . وهو متوسط لمدى يبدأ من الصفر الى قيمة كبرى محددة (تقابل $(\epsilon_F)_{T=0}$) عند درجة الصفر المطلق .

فى ضوء هذه الحقيقة يمكننا إذا التعبير عن معادلة (7-71) كما يلى على فرض ان درجة الحرارة تساوى الصفر المطلق (مع الاستغناء عن الدليل (i) :

جدول يلخص بعض الجسيمات ونوعيتها بالنسبة للقانون الاحصائى الكى الذى تتبعه.

البوزونات	الفوتونات	وهذه تشمل جسيمات النيوتريو والالكترون والميون وتشارك فى جميع الظواهر النووية الضعيفة والكهرومغناطيسية .
		وهى تشمل البروتون والنيوترون والهيرون بأنواعه المختلفة وتشارك فى بناء المادة والتفاعلات النووية بنوعها والكهرومغناطيسية .
		وهى تشمل اربع نوعيات تدخل فى بناء الباريونات وقد تم اكتشاف آخرها فى مارس (١٩٩٧) .
الفيرميونات	الفوتونات	وطاقتها تغطى المدى (10^{-27} eV) الى (10^{18} eV) وتشارك فى جميع التفاعلات الحيوية والكيميائية والكهرومغناطيسية والنووية .
	الفونونات	وهى كمات الذبذبات داخل الشبكة البلورية للمادة الجامدة .
	الميزونات والجلونات	وهى أكثر من (٢٠٠) نوعية تدخل فى تنظيم التفاعلات النووية بنوعها والتفاعلات الكهرومغناطيسية .

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\text{tot}} &= \int_0^{\infty} \epsilon dN_{\epsilon} \\
&= \int_0^{(\epsilon_F)_{T=0}} \epsilon d\epsilon + \int_{(\epsilon_F)_{T=0}}^{\infty} \epsilon d\epsilon = \int_0^{(\epsilon_F)_{T=0}} \epsilon d\epsilon + 0 \\
&= \frac{2\pi(g=2).V.(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot (1) \cdot \int_0^{(\epsilon_F)_{T=0}} \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon \\
\therefore \epsilon_{\text{tot}} &= \frac{12V(2m)^{\frac{3}{2}}}{5h^3} ((\epsilon_F)_{T=0})^{\frac{5}{2}} \quad (7-74)
\end{aligned}$$

وبما أن العدد الكلي (N) للجسيمات (الالكترونات) ثابت معنى ذلك امكانية استخدام معادلة (7-70) على الوجه التالي لحساب $(\epsilon_F)_{T=0}$ وهى قيمة الطاقة التى يتحرك بها الجسيم داخل الغاز الالكترونى الحر فى الشبكة البلورية للمعدن والتى تقابل اعلى مستوى اشغال للحالات الكمية المتاحة عندما تكون درجة حرارة المعدن تساوى الصفر المطلق ($T = 0^\circ \text{K}$) :

$$N = \left[\frac{4\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] \int_0^{(\epsilon_F)_{T=0}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon \quad (7-75)$$

$$\therefore \frac{3h^3 N}{8\pi V} = (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot ((\epsilon_F)_{T=0})^{\frac{3}{2}}$$

$$\therefore (\epsilon_F)_{T=0} = \frac{h^2}{2} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n_e}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (7-76)$$

حيث (n_e) عدد الالكترونات "الحرّة" في وحدة الحجوم من الشبكة البلورية للمعدن.

من هذه النتيجة يتضح ان مستوى فيرمي $[(\epsilon_F)_{T=0}]$ لايعتمد على حجم عينة المعدن أو شكلها ويعتمد فقط على كيفية تّراحم الالكترونات "الحرّة" بجوار بعضها داخل المعدن من ناحية اخرى فان القيمة المتوسطة $(\bar{\epsilon})_{T=0}$ لطاقة الحركة الانتقالية لهذه الالكترونات عند درجة الصفر المطلق عبارة عن :

$$(\bar{\epsilon})_{T=0} = \frac{1}{N} \int_0^{(\epsilon_F)_{T=0}} \epsilon dN_\epsilon$$

$$= \frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{N \cdot h^3} \int_0^{(\epsilon_F)_{T=0}} \left[\frac{\epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \right]_{T=0}$$

$$= \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{2}{5} \right) \cdot \left(\frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right) \cdot \epsilon^{\frac{5}{2}} \quad (7-77)$$

ولكن من معادلة (7-76) العدد الكلى N للإلكترونات الحرة بدلالة $((\epsilon_F)_{T=0})$ هو :

$$N = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m(\epsilon_F)_{T=0})^{\frac{3}{2}} \quad (7-78)$$

إذا بالتعويض عن (N) فى (7-77) نحصل على :

$$(\bar{\epsilon})_{T=0} = \frac{3}{5} (\epsilon_F)_{T=0} \quad (7-79)$$

والآن ماذا يحدث عند رفع درجة حرارة المعدن الى درجة حرارة الغرفة (على فرض $kT = 0.026 \text{ eV}$, $T = 300^\circ \text{K}$). نلاحظ انه بوضع $(\epsilon = (\epsilon_F)_{T=0})$ فى معادلة (7-69) نحصل على :

$$(\rho(\epsilon))_{\epsilon=(\epsilon_F)_{T=0}} = \frac{1}{e^{(0/kT)} + 1} = \frac{1}{1+1} = 0.5 \quad (7-80)$$

هذه الملاحظة البسيطة ربما نضيف بها معنى فيزيائى جديد لمستوى فيرمى بجانب انه قمة مستويات الطاقة التى تم اشغالها عند درجة الصفر المطلق) هو ان عند المستوى $((\epsilon_F)_{T=0})$ تكون نمبة اشغال الحالات الكمية فى حالة درجات الحرارة $(T > 0)$ تساوى (0.5) . وموضح بشكل $(\gamma-5)$ المنحنى المقابل لدرجة حرارة $(T > 0^\circ \text{K})$ حيث يلاحظ ان المنحنيين $(T > 0^\circ \text{K}$, $T = 0^\circ \text{K})$ يختلفان فقط بالقرب من

المستوى $(\epsilon_F)_{T=0}$ ونقل قيمة $(\rho(\epsilon))_{T>0}$ عن قيمة واحد صحيح (اى $(\rho(\epsilon))_{T=0}$) بقدر بسيط ويتشابه هذا الجزء من المنحنى مع الجزء الاخير من منحنى توزيع ماكسويل وبولتزمان . وسوف يسهل تبيان ذلك اكثر بالتحليل العددي البسيط التالى:

ليكن : $(\epsilon = 1, (\epsilon_F)_{T=0} = 5.5, kT = 0.025)$ الكترون فولت .

$$\therefore (\rho(\epsilon))_{T>0} = \frac{1}{e^{-(4.5/0.025)} + 1} = \frac{1}{e^{-180} + 1} = \frac{1}{0 + 1} = 1.0$$

بينما لو كان $\epsilon = 5.0 \text{ eV}$:

$$\therefore (\rho(\epsilon))_{T>0} = \frac{1}{e^{-(0.5/0.025)} + 1} = \frac{1}{0.135 + 1} = 0.881$$

أما فى حالة أن $(\epsilon > (\epsilon_F)_{T=0})$ والفرق بينهما $(\epsilon - (\epsilon_F)_{T=0})$ اكبر بكثير من (kT) - حيث يشابه هذا الجزء من منحنى توزيع (فيرمى وديراك) مع الجزء الاخير من منحنى توزيع (ماكسويل وبولتزمان) - فقد اوضح كل من ماكروجال وستونر (١٩٢٩) وسايتز (١٩٤٠) - بعد اجراء التكاملين فى معادلتى (7-70), (7-71) ان مستوى فيرمى والقيمة المتوسطة لطاقة الحركة الانتقالية للالكترون الحر داخل المعدن عبارة عن:

$$(\epsilon_F)_{T>0} = (\epsilon_F)_{T=0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}} \right)^2 \right] \quad (7-81)$$

(راجع حل مثال (٤-٧) بصفحة (٣١١)).

أى أن $(\epsilon_F)_{T>0}$ تنقص قليلا عن $(\epsilon_F)_{T=0}$ كلما زادت درجة الحرارة (T) . في نفس الوقت القيمة المتوسطة $((\bar{\epsilon}_F)_T > 0)$ عبارة عنه :

$$(\bar{\epsilon})_{T>0} = (\bar{\epsilon})_{T=0} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}} \right)^2 \right] \quad (7-82)$$

أى أن $(\bar{\epsilon})_{T>0}$ تزيد قليلا عن $(\bar{\epsilon})_{T=0}$ كلما زادت درجة الحرارة - عند درجة حرارة $T = 300^\circ K$ لا تمثل هذه الاختلافات أكثر من ٠.٠٠٠٠ من القيم عند درجة حرارة الصفر المطلق - ويمكن في معظم الاحيان اعتبار الآتى :

$$(\epsilon_F)_{T=0} = (\epsilon_F)_{T>0} = \epsilon_F \quad (7-83)$$

$$[(\bar{\epsilon}_F)_{T=0}] = (\bar{\epsilon})_{T>0} = \bar{\epsilon}_e \quad (7-84)$$

مثال (٤-٧):

استنتج معادلة (7-81) التى تربط بين مستوى فيرمى (ϵ_F) لطاقة الالكترونات الحرة - وهى فى نفس الوقت دالة الجهد الديناميكي الحرارى - ودرجة حرارة المعدن (T) .

الحل :

بما ان العدد الكلى للإلكترونات الحرة فى الشبكة البلورية للمعدن ثابت اذا من معادلة (7-70) يتضح لنا الآتى :

$$\begin{aligned}
 N_e &= \int_0^{(\epsilon_F)_{T=0}} \rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{8(2m)^{\frac{3}{2}} V}{3h^3} (\epsilon_F)_{T=0}^{\frac{3}{2}} \\
 &= \frac{8(2m)^{\frac{3}{2}} V}{3h^3} \int_0^{\infty} \rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{8(2m)^{\frac{3}{2}} V}{3h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \\
 &= \frac{8(2m)^{\frac{3}{2}} V}{3h^3} \left[\sum_i \frac{\epsilon_i^{\frac{1}{2}}}{e^{(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT} + 1} \right] \\
 &= \frac{8(2m)^{\frac{3}{2}} V}{3h^3} \left[1 + \frac{1}{8} \pi^2 \left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T>0}} \right)^2 + \dots \right] (\epsilon_F)_{T>0}^{\frac{3}{2}} \\
 \therefore (\epsilon_F)_{T=0}^{\frac{3}{2}} &= (\epsilon_F)_{T>0}^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T>0}} \right)^2 + \dots \right]
 \end{aligned}$$

وبما أن $(kT/(\epsilon_F)_{T>0})$ اصغر بكثير من واحد صحيح إذا يمكننا استبدال $((\epsilon_F)_{T>0})$ التى بين القوسين فى الحد الثانى بالكمية $((\epsilon_F)_{T=0})$:

$$\begin{aligned}
\therefore (\epsilon_F)_{T=0}^{3/2} &= (\epsilon_F)_{T>0}^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}} \right)^2 + \dots \right] \\
\therefore (\epsilon_F)_{T>0}^{3/2} &= (\epsilon_F)_{T=0}^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}} \right)^2 + \dots \right] \\
&= (\epsilon_F)_{T=0}^{3/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}} \right)^2 + \dots \right] \\
\therefore (\epsilon_F)_{T>0} &= (\epsilon_F)_{T=0} \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}} \right)^2 + \dots \right]^{\frac{2}{3}} \\
\therefore (\epsilon_F)_{T>0} &= (\epsilon_F)_{T=0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}} \right)^2 \right]
\end{aligned}$$

وهى نفس معادلة (7-81) التى سبق التتويه عنها بصفحة (٣١٠).

مثال (٧-٥):

إذا علم ان كثافة معدن الفضة ($\rho_{Ag} = 10.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) والوزن الجزيئى لها ($M_{\text{mole}} = 108 \text{ kg}$) وان كل ذره من هذا المعدن تشارك بالكترون واحد فى الغاز الحر الالكترونى الذى يتحرك داخل الشبكة البلورية لهذا الفلز . احسب كلا من :

(i) الكثافة المحدية للغاز الالكترونى (n_e) فى معدن الفضة .

(ii) مستوى فيرمي الطاقة $((\epsilon_F)_{T=0K})$ الانتقالية للإلكترون الحر في معدن الفضة عندما تكون درجة حرارة المعدن تساوى الصفر المطلق .

(iii) مستوى فيرمي عند درجة حرارة $(T = 300^{\circ}K, (\epsilon_F)_{T>0K} - (300^{\circ}K))$.

(iv) دالة ضغط الغاز الإلكتروني ونسبتها للضغط الجوي المعتاد .

(v) دالة الانتروبيا للغاز الإلكتروني عند درجة الصفر المطلق .

(vi) دالة الانتروبيا له عند درجة $(T = 300^{\circ}K)$.

(vii) الحرارة النوعية C_v ونسبتها للحرارة النوعية لغاز مثالي أحادي الذرة .

(viii) النسبة بين درجة الحرارة (T_F) المقابلة لمستوى فيرمي ودرجة الحرارة (T_{DGN}) المقابلة لعدم الانتماء (أو الانتكاسية) .

الحل :

(i) بتطبيق العلاقة :

$$n_e = \frac{(\text{كثافة المعدن}) \cdot (\text{تكافؤ المعدن}) \cdot (\text{عدد أفوجادرو})}{(\text{الوزن الجزيئي الكيلوجرامى للمعدن})}$$

نحصل على الكثافة العددية للغاز الإلكتروني في معدن الفضة :

$$\begin{aligned} n_e &= \frac{\rho_{Ag} \cdot N_{avo}}{M_{mole}} \\ &= \frac{(1.05 \times 10^4) \cdot (6.02 \times 10^{23}) \cdot (10^3)}{(108)} \text{ electrons/(metre)}^3 \\ &= 5.85 \times 10^{28} \text{ elect. m}^{-3} \end{aligned}$$

(ii) أقصى قيمة لطاقة الحركة الانتقالية للإلكترون الحر ($(\epsilon_F)_{T=0^\circ K}$) فى درجة الصفر المطلق (معادلة (7-76) - ($m = m_e$) :

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_F)_{T=0^\circ K} &= \frac{h^2}{2m_e} \left(\frac{3n_e}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \\
 &= \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{(2 \times 9.1 \times 10^{-31})} \left(\frac{3 \times 10^{28}}{8 \times 3.14} \right)^{\frac{2}{3}} = (2.42 \times 10^{-37}) \cdot (4.11 \times 10^{18}) \\
 &= 9.95 \times 10^{-19} \text{ J} = 6.2190 \text{ eV} \quad (7.80)
 \end{aligned}$$

(iii) عند ($T = 300^\circ K$) بتطبيق المعادلة :

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_F)_{T>0^\circ K} &= (\epsilon_F)_{T=0^\circ K} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}} \right)^2 \right] \\
 \therefore (\epsilon_F)_{T=300^\circ K} &= (9.95 \times 10^{-19}) \left[1 - \frac{(3.14)^2}{12} \left(\frac{(1.38 \times 10^{-23})(300)}{(9.95 \times 10^{-19})} \right)^2 \right] \\
 &= 9.9483 \times 10^{-19} \text{ J} = 6.2189 \text{ eV} \quad (7.81)
 \end{aligned}$$

(iv) باعتبار الغاز الإلكتروني الحر فى المعدن (تبعاً لنموذج فيرمي) غاز مثالي مضغوط تبعاً لمعادلة (1-9) عبارة عن :

$$\begin{aligned} (P)_{\text{الفلز الحر}} &= \frac{1}{3} m_e \frac{N}{V} \cdot v_{\text{rms}}^2 \\ &= \frac{2}{3} n_e \cdot \epsilon = \frac{2}{3} n_e \left(\frac{3}{5} \epsilon_F \right) \end{aligned} \quad (7.82)$$

$$\begin{aligned} \therefore (P_e) &= \left(\frac{2}{5} \right) \cdot (5.85 \times 10^{28}) \cdot (9.95 \times 10^{-19}) = 2.33 \times 10^{10} \text{ Pascal} \\ \therefore \frac{(P)_e}{(P)_{\text{atm}}} &= \frac{2.33 \times 10^{10}}{1.01 \times 10^5} = 2.17 \times 10^5 P_{\text{atmosphere}} \end{aligned} \quad (7.83)$$

() ولنفكر للحظة في هذه النتيجة الخاصة بمعادن الفضة والآية الكريمة : " وأنزلنا الحديد فيه بأس شديد " صدق الله العظيم - كما ان الابحاث الخاصة بالاشعة الكونية منذ (١٩٦٩) أوضحت ان انوية ذرات معادن الحديد تسقط من الفضاء الخارجى الى سطح الارض بمعدل نواه (أو ايون حديد) واحدة لكل سنتيمتر مربع فى الدقيقة الواحدة).

(v) بما أن دالة التوزيع للإلكترونات تبعا لنموذج فيرمى وديراك

$$(N_e/g_e = (\exp [((\epsilon - \epsilon_F) / kT)) + 1])$$

داخل الشبكة البلورية للمعدن عند درجة الصفر المطلق تساوى الوحدة (راجع معادلة (7-72) إذا الاحتمالية الديناميكية الحرارية لهذا التوزيع يساوى انوحدة أيضا وعلى ذلك (من معادلة بولتزمان (4-52) فان دالة الانتروبيا عند درجة الصفر المطلق تساوى صفرا . (هذه النتيجة تتفق تماما مع فرض نيرنست أو ما يطلق عليه القانون الثالث للديناميكا الحرارية والذي ينص على ان أى تغير

ديناميكي حراري لأى مادة عند درجة الصفر المطلق هو تغيير متميز بثبات الانتروبيا - والتفسير الاحصائي هو الوحيد الذى يوضح لنا هذه النتيجة).

(vi) بما ان (معادلة (4-14)) عند تطبيقها على الغاز الالكتروني ($dV = 0$)

$$(dS)_{\text{الغاز الحر الالكتروني}} = \frac{dQ}{T} = \frac{dU_e}{T} + 0 = \frac{dU_e}{T}$$

حيث الطاقة الداخلية للغاز الالكتروني (U_e) عبارة عن :

$$(U)_{\text{الغاز الحر الالكتروني}} = U_e = N_e \cdot (\bar{\epsilon}) = N_e \cdot \left(\frac{3}{5} \cdot (\epsilon_F)_{T>0}\right) \\ = \frac{3N_e \cdot (\epsilon_F)_{T=0} K}{5} \left[1 + \frac{5\pi^2 k^2}{12(\epsilon_F)_{T=0}^2} \cdot T^2 \right] \quad (7-84)$$

$$\therefore (dU)_e = \frac{3N_e \cdot (\epsilon_F)_{T=0}}{5} \left[0 + \frac{5\pi^2 k^2}{12(\epsilon_F)_{T=0}^2} (2TdT) \right]$$

$$\therefore (dS)_e = \frac{\pi^2 N_e k^2}{2(\epsilon_F)_{T=0}} dT$$

$$\therefore (S)_{\text{الغاز الحر الالكتروني في الشبكة البلورية الممتلئة}} = \frac{\pi^2 k^2 T}{2(\epsilon_F)_{T=0}} \cdot N_e \quad (7-85)$$

ولكن العدد الكلى (N_e) للالكترونات المشتمل عليها الغاز الالكتروني في المعدن مرتبط بمستوى الطاقة لفيرمي عند درجة الصفر المطلق بالعلاقة التالية :

$$(\epsilon_F)_{T=0} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N_e}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$\therefore N_e = \frac{8\pi V \cdot (\epsilon_F)_{T=0} \cdot (2m_e)^{\frac{3}{2}}}{3h^2} \quad (7-86)$$

وبالتعويض بهذه النتيجة في معادلة (7-85) :

$$\therefore (S)_{\text{الغاز الالكتروني}} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{h^3} \cdot (2m_e)^{\frac{3}{2}} \cdot k^2 \cdot T \quad (7-87)$$

وفي حالة اختيار ($V = 1 \text{ m}^3$) ودرجة حرارة ($T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$) :

$$(S)_e)_{T>0^\circ\text{K}} = \frac{(4 \times 3.14 \times 1)}{3(6.63 \times 10^{-34})^3} \cdot (2 \times 9.1 \times 10^{-31})^{\frac{3}{2}} \cdot (1.38 \times 10^{-23})^2 \cdot (300)$$

$$= 2.02 \times 10^{13} \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) \quad \text{وحدة الحجم}$$

(vi) لحساب $(C_V)_e$ نستفيد من المعادلة الخاصة بتعريفها

$$[((\partial U / \partial T)_V)_{\text{mole}}]$$

حيث $(U)_e$ فى حالة " مول " واحد من الغاز الالكترونى $N_e = N_{\text{avo}}$ فى معادلة (7-84) :

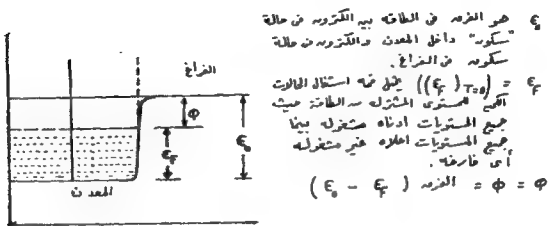
$$\begin{aligned} ((C_V)_e)_{\text{mole}} &= \left(\frac{\pi^2}{2} \right) (N_{\text{avo}}) (k) \left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}} \right) \quad (7-88) \\ &= \frac{(3.14)^2 \cdot (6.02 \times 10^{23}) \cdot (1.38 \times 10^{-23})^2 \cdot (300)}{(2) \cdot (9.95 \times 10^{-4})} \\ &= 0.0857 \quad \text{J/mole} \end{aligned}$$

وبما ان الغاز لىلى (C_V) عبارة عن $(3 R/2)$ اذا :

$$\frac{((C_V)_e)_{\text{mole}}}{(C_V)_{\text{غاز ملى}}} = 0.0069 \quad (7-89)$$

وهذه النتيجة يتضح منها ان - فى المدى $(kT \ll \epsilon_F)$ - فكلين وند (C_V) أقل بكثير من النتيجة الكلاسيكية $(3 kT/2)$ ويفسر ذلك انه بسبب مبدأ باولى الذى تتبعه الالكترونات حيث فى درجات الحرارة المنخفضة للمعدن هناك قصور فى حرية حركة الالكترونات لأن الحرارة المكتسبة تفيد فقط الالكترونات القريبة فى مستويات طاقاتها من المستوى (ϵ_F) .

(٢) معادلة دشمان وريتشارد سن، للانبعاث الكهروحرارى من معدن :



شكل (٦-٧)

مثال شائع حولنا لهذه الظاهرة وهى الانبعاث الكهروحرارى للفتيلة المعدنية للمصباح الكهربى .

والآن نود حساب معدل الانبعاث للالكترونات من سطح معدن الفتيلة هذه عند تسخينها وهى موجودة داخل الحيز المغلق للمصباح . وبالطبع نفترض ان التوزيع الاحصائى لمستويات الطاقة (ϵ) للالكترونات داخل المعدن محدد تبعا لقانون فيرمى وديراك (معادلة 70-7). ولكن خارج المعدن فانها توجد بنسبة كافية مكونة غاز الكترونى . وهذه النسبة تسمح بمعاملة هذا الغاز فى اطار قانون بولترمان وماكسويل :

$$N_j = \frac{1}{e^{\epsilon_j/kT}} = e^{-\epsilon_j/kT}$$

وكما هو موضح بالشكل اعلاه : بسبب التجاذب بين الالكترونات والأيونات ففى داخل المعدن فان هذا يستدعى بذل شغل (ϵ_0) لازاحة الالكترون بعيدا عن الشبكة البلورية (جزء من هذا الشغل يستمد من طاقة حركة الالكترون داخل الشبكة البلورية).

وباختيار صفر مقياس الطاقة كما هو موضح فإن طاقة الالكترون المنطلق يبدأ قياسها عند (ϵ_0) .

إذا عدد الالكترونات التى انطلقت فى الحيز (N_i) ومنتمية لمستوى طاقة (ϵ_i) عبارة عن :

$$N_i = e^{-(\epsilon_0 + \epsilon_i - \epsilon_F)/kT} \quad (7-90)$$

وإذا تم تعريف دالة الشغل (ϕ) بأنها الشغل اللازم لازاحة الكترون من مستوى طاقة الالكترون داخل المعدن (تبعاً لنموذج فيرمى وديراك) :

$$\phi = \epsilon_0 - \epsilon_F \quad (7-91)$$

$$\therefore N_i = e^{-(\phi + \epsilon_i)/kT} = e^{-\phi/kT} \cdot e^{-\epsilon_i/kT} \quad (7-90')$$

وعند حدوث اتزان ديناميكى حرارى بين الالكترونات داخل المعدن وخارجه فهذا يعنى :

التيار المنبعث متجهها الى وحدة مساحة = التيار المتجه داخل المعدن

حيث يتم حساب التيار المتجه داخلها للمعدن كما يلى :

عدد الحالات الكمية في المدى $(P_x, P_x + dP_x)$ و $(P_y, P_y + dP_y)$ و $(P_z, P_z + dP_z)$ عبارة عن :

$$dN = \frac{(V) \cdot (dP_x dP_y dP_z)}{h^3} \quad (7-92)$$

وبما ان الحركة المغزلية $(S = \frac{1}{2} (h/2\pi))$ للالكترون ينتج عنها * انفلاق كل حالة من هذه الى حالتين كميتين إذا

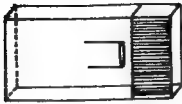
$$\begin{aligned} (dN_e) &= 2 \cdot (dN) \cdot N_i \\ &= \frac{2V}{h^3} \cdot e^{-\phi/kT} e^{-P^2/2mkT} dP_x dP_y dP_z \end{aligned}$$

وبفرض ان الكثافة العددية للالكترونات $(n_e = (N_e/V))$ فإن متوسط التيار الالكتروني المتجه ناحية المعدن في حالة الاتزان الديناميكي الحراري المقابل لدرجة حرارة $((T))$:

$$I_e = e \cdot n_e \cdot \overline{v_x} = \frac{e}{m} \cdot n_e \cdot \overline{P_x}$$

حيث تتم عملية اخذ المتوسط على جميع حالات كمية الحركة .

ويما ان الالكترونات التي تستطيع
اختراق السطح الى داخل المعدن هي التي
تتميز بكمية حركة $P_x > 0$ (راجع الشكل
المجاور)



$$\begin{aligned} \therefore I_e &= \frac{e}{m} \cdot \frac{2e^{-\phi/kT}}{h^3} \int_0^{\infty} P_x dP_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-P^2/2mkT} \\ &= \frac{4\pi em(kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\phi/kT} \\ &= \frac{(4\pi)(1.6 \times 10^{-19})(9.1 \times 10^{-31})(1.38 \times 10^{-23})^{3/2}}{(6.63)^3 (10^{-102})} \cdot T^{3/2} e^{-\phi/kT} \\ &= (1.2 \times 10^6 \text{ Amp. m}^{-2} \cdot \text{°K}^{-3/2}) e^{-\phi/kT} \quad (7.93) \end{aligned}$$

وهي معادلة داشمان ريتشارد صن للتبعث الكهروحرارى .

(٣) تفسير باولى لظاهرة "البازامغناطيسية" فى بعض المعادن (مثل الصوديوم
والليثيوم) باستخدام القانون الاحصائى لفيرى وديراك :

جميع المواد عندما تكون فى مجال مغناطيس خارجى يحدث للمدارات الالكترونية
بذراتها حركة نتونية (تبعاً لنموذج لامور) ينتج عنها استحداث عزم مغناطيسى اضافى فى
الاغلفة الالكترونية للذرات يعمل على اعاقه المجال المغناطيسى الخارجى الذى تسبب فى

استحدثته (بمفهوم قاعدة لنز). هذه الظاهرة هي المعروفة بإسم الدينامغناطيسية وتمثل بمسالبية القابلية المغناطيسية (χ) حيث :

$$\chi_{\text{مغناطيسية}} = \frac{1}{H} = -\frac{n.e^2.\mu_0}{6m} \sum_{i=1}^Z r_i^2 \quad (7-94)$$

حيث (n) الكثافة العددية للذرات ، (μ_0) النفاذية المغناطيسية للفراغ ، (e) شحنة الالكترون ، (m) كتلته ، (r_i) متوسط بعد الالكترون رقم (i) عن نواه ذرته الأم التي عدد الالكترونات بها عبارة عن (Z) من الناحية النظرية هذه الظاهرة سمى لكافة المواد الا انها من الناحية العملية القياسية لا تظهر الا في تلك الحالات التي يكون فيها العزم المغناطيسي الكلي للذرة مساويا للصفر في غياب مجالات مغناطيسية خارجية .

من ناحية اخرى فان بعض المواد تكون القابلية المغناطيسية "الاجمالية" لها كمية موجبة وتعرف هذه المواد بالبارامغناطيسية . ولقد فسر باولي هذه الخاصية في حالة المعادن (١٩٢٧) بتطبيق القانون الاحصائي لفيرمي وديراك على النحو التالي :

لو افترض أن طاقة الالكترون في غاز فيرمي وديراك داخل المعدن يعتمد على كمية الحركة المغزلية له ($S = \pm h/4 \pi$) بمعنى أنه عندما تكون قطعة من المعدن موجودة داخل مجال مغناطيسي خارجي شدة فيضيه ($B = \mu_0 H$) حيث (H) شدة المجال فان كل الكترون عزم المزدوج المغناطيسي المرتبط بحركته المغزلية سوف تكون له طاقة وضع ($+\mu_B.B$) أو ($-\mu_B.B$) تبعاً اذا كان عزمه المغناطيسي معاكساً لاتجاه B أو موازياً له - على التوالي - حيث μ_B كالمعاد هو "مغنيتون بُوهر" ويساوي :

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} \quad (7-95)$$

بالتعويض فى معادلة (7-76) يكون متوسط الاشغال للحالات الكمية $(n_i)_{\text{ف}}$
 $= N/g_i$ للإلكترونات التى طاقة كل منها $(\epsilon_i - \mu_B B)$ عبارة عن $((n_i)_{\text{ف}})$:

$$(n_i)_{\text{ف}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu_B B - \epsilon_F)/kT} + 1} \quad (7-96)$$

بينما بالنسبة للإلكترونات التى طاقة كل منها $(\epsilon_i + \mu_B B)$ عبارة عن $((n_i)_{\text{ف}})$:

$$(n_i)_{\text{ف}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i + \mu_B B - \epsilon_F)/kT} + 1} \quad (7-97)$$

(سوف نعتبر $(\epsilon_F)_{T>0} = (\epsilon_F)_{T=0} = \epsilon_F$).

من هاتين المعادلتين يتضح انه ولو ان قبل تعرض عينة المعدن لتأثير المجال المغناطيسى الخارجى (B) كان الاتزان الديناميكى الحرارى مصحوباً بتمساوى عدد الإلكترونات التى حركتها المغزلية $(S = +\frac{1}{2} \hbar)$ لعدد الإلكترونات التى حركتها المغزلية $(S = -\frac{1}{2} \hbar)$ تغير هذا الاتزان الى جانب زيادة فى العدد (n) عن المعدد (n) وهذا يعنى استحداث عزم مغناطيسى محصل فى اتجاه (B) نفسه عبارة عن (I) لكل وحدة حجم من العينة :

$$(I)_{\text{برا}} = \frac{1}{V} \left\{ \sum_i [(n_i)_{\text{ف}} - (n_i)_{\text{ف}}] \mu_B \right\} \quad (7-98)$$

مغناطيسية

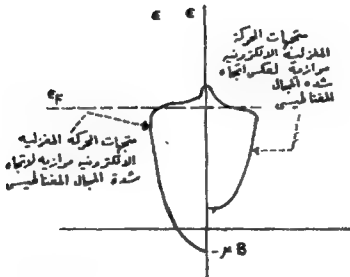
حيث (V) حجم العينة .

$$\therefore (I) \quad \bar{\epsilon}_B = \frac{\mu_B}{V} \sum_i \left[\frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu_B B - \epsilon_F)/kT} + 1} - \frac{1}{e^{(\epsilon_i + \mu_B B - \epsilon_F)/kT} + 1} \right]$$

وفي حالة مجال مغناطيسي شدة فيضه (B) ليست بالكبيرة جدا يمكن التعبير عن (I) كما يلي :

$$(I) \quad \bar{\epsilon}_B = -\frac{2\mu_B^2 B}{V} \sum_i \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \left(\frac{1}{e^{(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT} + 1} \right) \quad (7-99)$$

وباستبدال عملية الجمع بعملية تكامل :



$$\begin{aligned}
\therefore (I) \quad \chi_{\text{مغناطيسية}} &= -\frac{2\mu_B^2 B}{V} \left(\frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{2\pi\hbar^3} \right) \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \right) d\epsilon \\
&= \frac{2\mu_B^2 B}{V} \left(\frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{2\pi\hbar^3} \right) \int_0^\infty \frac{(1/\sqrt{\epsilon})}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} d\epsilon \\
&= \frac{2\mu_B^2 B}{V} \left(\frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{2\pi\hbar^3} \right) \sqrt{\epsilon_F} \\
&= \frac{3 N \mu_B^2 B}{2 V \epsilon_F}
\end{aligned}$$

$$\therefore (\chi) \quad \chi_{\text{مغناطيسية}} = \frac{I}{H} = \frac{I\mu_0}{B} = \frac{3n_e \mu_B^2 \mu_0}{2\epsilon_F} \quad (7-100)$$

وهي نتيجة نظرية تتفق مع القياسات العملية وكانت جميع المحاولات باستخدام النظرية التقليدية قد فشلت لتحقيق مثل هذا التوافق الذي تحقق باستخدام نموذج فيرمي وديراك .

قائمة بأسماء المراجع الرئيسية التي استفاد منها المؤلف

في إعداد الكتاب الحالي

1. H. Allen and R. Maxwell, "A Text-Book of Heat" (Macmillan, 1950).
2. G. Baym, "Lectures on Quantum Mechanics" (Benjamin, 1969).
3. H. Bethe and R. Jakiw, "Intermediate Quantum Mech." (Addison, 1968).
4. R. Courant and D. Hilbert, "Meth. Of Math. Phy." (Inters., 1953).
5. F. Crawford, "Thermodynamics and St. Phys." (Harcourt, 1963).
6. N. Davidson, "Statistical Mechanics" (McGraw-Hill, 1962).
7. D. Dekerk, "Handbuch der Physik" Vol. 15 (Springer, 1965).
8. A. Dekker, "Solid State Physics" (Macmillan, 1975).
9. M. Dole, "Int. to Statist. Thermodynamics" (Prentice, 1954).
10. E. Fermi, "Thermodynamics" (Chicago, 1965).
11. R. Feynman, R. Leighton, M. Sands "The Feyn, Lect." (Addison, 1965).
12. R. Fowler, "Statistical Mechanics" (Oxford, 1929).
13. H. Ghaleb, F. Hassan, M. Falah, "X-Ray Powder Method" (1973).
14. M. Haworton, "Engineering Thermodynamics" (Van Nost., 1962).
15. C. Hecht, "Stat. Therm. & Kin. Theory" (Freeman, 1990).
16. W. Heitler, "The Quantum Th. Of Radiation" (Oxford, 1954).
17. G. Joos, "Theoretical Physics" (Hafner, 1958).

18. C. Kittel, "Int. To Solid St. Phy." (Wiley, 1966).
19. L. Landau and E. Lifshitz, "Quant. Mech." (McGraw-Hill, 1968).
20. L. Landau and E. Lifshitz, "Statistical Phy." (Addison, 1969).
21. J. Lee, F. Sears, D. Turcotte, "Stat. Thermod." (Addison, 1963).
22. J. Mayer, "Equilibrium St. Mech." (Pergamon, 1968).
23. J. Mayer and M. Mayer, "Stat. Mech." (Wiley, 1977).
24. J. McDougall and E. Stoner, "Phil. Trans., A237, 67 (1929)".
25. A. Munster, "Statistical Therm." (Springer, 1969).
26. J. Orear, "Physics" (McGraw-Hill, 1979).
27. W. Panofsky and M. Phillips, "Class. Elect." (Addison, 1965).
28. D. Park, "Int. to the Quantum Theory" (McGraw-Hill, 1974).
29. A. Preston, "Theory of Heat" (Longmans, 1940).
30. D. Quarrie, "Statistical Mechanics" (Harper, 1976).
31. T. Read and K. Gubbins, "Appl. St. Mech." (McGraw-Hill, 1973).
32. F. Reif, "Statistical and Thermal Phy." (McGraw-Hill, 1965).
33. B. Roberts, "Heat and Thermodynamics" (Oxford, 1935).
34. M. Saad, "Engineering Thermodynamics" (Prentice, 1965).
35. F. Sears, "Thermodynamics" (Addison, 1952).
36. F. Seitz, "Modern Theory of Solids" (McGraw-Hill, 1940).
37. A. Sommerfeld, "Therm. And Stat. Mech." (Acad. P., 1956).
38. R. Swalin, "Thermod. Of Solids" (Wiley, 1962).
39. R. Tolman, "Statistical Mech." (Oxford, 1939).

40. A. Wilson, "Therm. And Stat. Mech." (Cambridge, 1960).
41. B. Yavorsky and A. Detlaf, "Han. Of Phys." (Mir, 1972).
42. M. Zemansky and Van Ness, "Basic Eng. Therm." (McGraw, 1961).
43. ا.د. محمود الشرييني "اساسيات للديناميكا الحرارية" (١٩٥٩).
44. ا.د. محمود غريب "مقدمة للديناميكا الحرارية" (١٩٦٠).
45. ا.د. عبد الرحمن فكرى حسن "مقدمة للديناميكا الحرارية" (١٩٦٨).
46. ا.د. عبد الهادى كامل ، ا.د. عبد الرحمن فكرى "النظرية النسبية" (١٩٨٠).
47. ا.د. عبد الهادى كامل، ا.د. عبد الرحمن فكرى "ميكانيكا الكم (١)" (١٩٨٩).
48. ا.د. عبد الهادى كامل، ا.د. عبد الرحمن فكرى "ميكانيكا الكم (٢)" (١٩٩٢).

تم بفضل الله سبحانه وتعالى

عبد الرحمن فكرى حسن

القاهرة

كلية الهندسة - جامعة عين شمس

٢٧ رجب ١٤١٩

١٦ نوفمبر ١٩٩٨

رقم الايداع بدار الكتب

١٩٩٨/١٧٣٨١

التقديم الدولي I.S.B.N.

977-0770-1

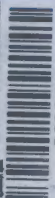
مركز الحكيم لطباعة الأوقاف

٤٦ ش التعلون بمدينة الجنول الزاوية الحمراء

ت ٤٢٣٨٠٤٠



Biblioteca Alexandrina



0392602